21 июля

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

**Редакционная коллегия:** акад. **Л. А. Арцимович**, акад. **А. Г. Бетехтин**, акад. **С. А. Векшинский**, акад. **Б. А. Казанский**, акад. **А. Н. Колмогоров** (зам. главного редактора), акад. **А. Л. Курсанов**, акад. **С. А. Лебедев**, акад. **А. И. Опарин** (главный редактор), акад. **Е. Н. Павловский**, акад. **Л. И. Седов**, акад. **Н. М. Страхов**, акад. **А. Н. Фрумкин** (зам. главного редактора)

**26-й ГОД ИЗДАНИЯ**

**1958**

**ТОМ 121, № 3**

СОДЕРЖАНИЕ

*МАТЕМАТИКА* *Стр.*

**В. С. Виноградов.** Об ограниченности решений краевых задач для линейных эллиптических систем первого порядка на плоскости . . . . . 399
**В. К. Дзядык.** Дальнейшее усиление теоремы Джексона о приближении обыкновенными многочленами непрерывных функций . . . . . 403
**М. А. Евграфов.** Об асимптотическом поведении решений систем линейных уравнений . . . . . 407
**Ю. И. Журавлев.** Об оптимальных алгоритмах выбора . . . . . 411
**И. И. Ибрагимов.** Экстремальные задачи в классе тригонометрических полиномов . . . . . 415
**Л. Н. Котова.** Линеаризованная оценка погрешности численного интегрирования системы дифференциальных уравнений основной задачи внешней баллистики . . . . . 418
**В. А. Плисс.** О проблеме Айзермана для случая системы трех дифференциальных уравнений . . . . . 422
**С. А. Теляковский.** Приближение дифференцируемых функций суммами Валле-Пуссена . . . . . 426
**Ю. Ю. Трохимчук.** О конформных отображениях . . . . . 430

*МЕХАНИКА*

**А. С. Кельзон** и **О. В. Григорьева.** Пропорциональная навигация, как проблема кибернетики . . . . . 432

*МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА*

**Г. Д. Малюжинец.** Возбуждение, отражение и излучение поверхностных волн на клине с заданными импеданцами граней . . . . . 436

*ФИЗИКА*

**В. Н. Егоров, В. Н. Колесников** и **Н. Н. Соболев.** К вопросу о природе дугового разряда в атмосфере инертных газов . . . . . 440
**В. А. Лабзин** и **В. И. Лихтман.** Ползучесть монокристаллов цинка в легкоплавких металлических расплавах . . . . . 443

Стр.

**Б. И. Степанов** и **В. П. Грибковский.** Поглощение и люминесценция гармонического осциллятора . . . . . 446

*БИОФИЗИКА*

**И. М. Васильев, Цинь Су-юнь** и **Н. Д. Рыбалка.** Действие рентгеновского облучения на содержание хлорофилла и гемицеллюлоз в листьях пшеницы . . 450

*КРИСТАЛЛОГРАФИЯ*

**А. А. Попова.** Получение монокристаллов ферритов методом Вернейля . . . 453

*ХИМИЯ*

**В. Г. Воронин, О. Н. Толкачев** и **Н. А. Преображенский.** Синтез метиловых эфиров изомерных хондрофолинов, хондодендринов и тубокураринов 455
**В. В. Коршак** и **Т. М. Фрунзе.** О некоторых закономерностях изменения температуры плавления в гомологических рядах гетероцепных полимеров . . 458
**Н. К. Кочетков** и **Э. Е. Нифантьев.** О реакциях замещения в метиленовом звене β-кетоацеталей . . . . . 462
**В. А. Кухтин.** О некоторых новых видах перегруппировки Арбузова . . . . . 466
**Р. М. Лагидзе, Н. К. Иремадзе, Ш. Д. Куправа** и **А. Д. Петров.** Об алкилировании бензола и его гомологов уксуснокислыми эфирами γ-ацетиленовых гликолей . . . . . 470
**И. А. Лившиц** и **Л. М. Коробова.** Полимеризация высших диеновых углеводородов . . . . . 474
**А. Н. Несмеянов** и **И. И. Крицкая.** Стереохимия σ, π-сопряжения. α-Хлормеркуркамфенилон . . . . . 477
**А. П. Терентьев** и **М. Н. Преображенская.** Синтез производных 5-меркаптоиндола и 5-меркапто-1-метилиндола . . . . . 481
**Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева** и **Т. П. Добрынина.** Дегидрогенизация *н*-пентана и изопентана в присутствии алюмохромокалиевого катализатора . . 485

*ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

**Н. В. Алексеев** и **Я. И. Герасимов.** Исследование структуры жидких сплавов Bi—Sn . . . . . 488
**А. С. Баберкин** и **М. А. Проскурнин.** Действие γ-излучения $Co^{60}$ на $Ca(NO_3)_24H_2O$ . . . . . 492
**А. А. Баландин, Викт. И. Спицын, Н. П. Добросельская** и **И. Е. Михайленко.** Радиоактивные катализаторы. Дегидратация циклогексанола над сульфатами магния и натрия . . . . . 495
**В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский, А. М. Богомольный** и **Хо Дю-ок.** Спектроскопическое изучение адсорбции и каталитического превращения циклогексадиена на прозрачных пленках палладия . . . . . 499
**С. С. Духин** и **Б. В. Дерягин.** Диффузионно-электрический потенциал падающей капли с адсорбционным слоем . . . . . 503
**В. В. Осико.** Два вида центров люминесценции марганца в фазе кадмий — литий-ортосиликата . . . . . 507

*БИОХИМИЯ*

**М. К. Михайлов.** Об энзиматическом окислении табачных полифенолов . . . 511
**А. Н. Пономарева.** Активность аденозинтрифосфатазы пшеницы при прорастании . . . . . 515
**С. Е. Северин** и **Н. К. Наградова.** Об особенностях действия дегидразы фосфоглицеринового альдегида . . . . . 519

*ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ*

**О. М. Маргулис** и **Н. В. Гулько.** К вопросу о дестабилизации кубической формы двуокиси циркония . . . . . 523

*ГЕОЛОГИЯ*

**Л. М. Левина.** О догдовском комплексе Русской платформы . . . . . 527
**Н. В. Логвиненко, Г. В. Карпова, К. Г. Шандыба** и **Д. П. Шапошников.** О типах терригенного флиша в таврической формации Крыма . . . . . 531
**И. С. Чумаков.** Об остатках морских диатомей в континентальных кайнозойских отложениях Рудного Алтая и границе палеогеонового моря на юге Западной Сибири . . . . . 535

*МИНЕРАЛОГИЯ* *Стр.*

**В. Ф. Барабанов.** К вопросу о генезисе полевых шпатов в кварц-вольфрамитовых жилах Восточного Забайкалья . . . . . 538
**Г. А. Ильинский.** О параморфозах кальцита по фатериту . . . . . 541

*ПАЛЕОНТОЛОГИЯ*

**В. П. Маслов.** Находка в юре Крыма рода Coscinoconus Leupold и его истинная природа . . . . . 545

*ГИСТОЛОГИЯ*

**Е. В. Райкова.** Гистохимическое исследование паразитической личинки Polypodium hydriforme Ussov (Coelenterata) . . . . . 549

*ГИДРОБИОЛОГИЯ*

**Н. Н. Романова.** Распространение и экологическая характеристика северокаспийских Amphipoda и Cumacea . . . . . 553

*МИКРОБИОЛОГИЯ*

**М. Н. Лебедева.** Количественное распределение гетеротрофных микроорганизмов в Индийском океане и в прилегающих морях Антарктики . . . 557

*ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ*

**А. С. Кружилин** и **З. М. Шведская.** Яровизация изолированных почек двухлетних растений в сахарных растворах . . . . . 561

*ЗООЛОГИЯ*

**В. А. Свешников.** Морфология личинок некоторых Eunicemorpha (Polychaeta) 565

## CONTENTS

*MATHEMATICS* *Pages*

**V. S. Vinogradov.** On the boundedness of the solutions of boundary problems for first order linear elliptical systems in a plane . . . . . 399
**V. K. Dziadyk.** A further strengthening of Jackson's theorem on the approximation of continuous functions by ordinary polynomials . . . . . 403
**M. A. Evgrafov.** On the asymptotic behaviour of solutions of simultaneous linear equations . . . . . 407
**Yu. I. Zhuravlev.** Optimum algorithms for selection . . . . . 411
**I. I. Ibragimov.** Extremum problems in the class of trigonometric polynomials . 415
**L. N. Kotova.** A linearized estimate of the error involved in the numerical integration of the simultaneous differential equations of the fundamental problem of external ballistics . . . . . 418
**V. A. Pliss.** Eiserman's problem in the case of three simultaneous differential equations . . . . . 422
**S. A. Telakovsky.** Approximation of differentiable functions by de la Vallée Poussin's sums. . . . . 426
**Yu. Yu. Trokhimchuk.** On conformal mappings . . . . . 430

*MECHANICS*

**A. S. Kelzon** and **O. V. Grigorieva.** Proportional navigation as a problem of cybernetics . . . . . 432

*MATHEMATICAL PHYSICS*

**G. D. Maluzhinets.** The excitation, reflection and radiation of surface waves in a wedge-like region with given face impedances . . . . . 436

*PHYSICS* Pages

**V. N. Egorov, V. N. Kolesnikov** and **N. N. Sobolev.** On the nature of the spark discharge in an inert gas . . . . . 440
**V. A. Labzin** and **V. I. Lichtman.** The creep of single crystals of zinc in readily fusible metallic melts . . . . . 443
**B. I. Stepanov** and **V. P. Gribkovsky.** Absorption and luminescence by a harmonic oscillator . . . . . 446

*BIOPHYSICS*

**I. M. Vasiliev, Tzin Su-iun** and **N. D. Rybalka.** The effect of X-ray treatment upon the content of chlorophyll and hemicellulose in wheat leaves . . . . 450

*CRYSTALLOGRAPHY*

**A. A. Popova.** The production of single crystals of ferrites according to Verneuil 453

*CHEMISTRY*

**V. G. Voronin, O. N. Tolkachev** and **N. A. Preobrazhensky.** The synthesis of methyl ethers of isomeric chondrofolines, chondodendrines and tubocurarines . . . . . 455
**V. V. Korshak** and **T. M. Frunze.** Some regularities of melting temperature variations in homological series of heterochain polymers . . . . . 458
**N. K. Kochetkov** and **E. E. Nifantiev.** Substitution reactions in the methylene group of β-ketoacetals . . . . . 462
**V. A. Kukhtin.** Some new types of Arbuzov's regrouping . . . . . 466
**R. M. Lagidze, N. K. Iremadze, Sh. D. Kuprava** and **A. D. Petrov.** The alkylation of benzene and its homologues by acetic esters of γ-acetylene glycols 470
**I. A. Lifshits** and **L. M. Korobova.** The polymerization of higher diolefines . . 474
**A. N. Nesmeyanov** and **I. I. Kritskaia.** The stereochemistry of the σ, π-conjugation. α-Chloromercurcamphenilone . . . . . 477
**A. P. Terentiev** and **M. N. Preobrazhenskaia.** The synthesis of 5-mercaptoindole and 5-mercapto-1-methylindole derivatives. . . . . 481
**N. I. Shuikin, E. A. Timofejeva** and **T. P. Dobrynina.** Dehydrogenation of *n*-pentane and isopentane in the presence of alumina — chromia — potassium-oxide catalyst . . . . . .

*PHYSICAL CHEMISTRY*

**N. V. Alexeev** and **J. I. Gerasimov.** An investigation of the structure of liquid Bi — Sn alloys . . . . . 488
**A. S. Baberkin** and **M. A. Proskurnin.** The effect of γ-rays from $Co^{60}$ on $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ . . . . . 492
**A. A. Balandin, Vict. I. Spitsyn, N. P. Dobroselskaia** and **I. E. Mikhailenko.** Radioactive catalysts. Dehydration of cyclohexanol over magnesium and sodium sulphates . . . . . 495
**V. M. Griaznov, V. D. Iagodovsky, A. M. Bogomolny** and **Ho Du-ok.** Spectroscopic investigation of adsorption and catalytic reaction of cyclohexadiene on the transparent palladium films . . . . . 499
**S. S. Dukhin** and **B. V. Derjaguin.** The diffusion potential of a falling drop with an adsorption layer . . . . . 503
**V. V. Osiko.** Two kinds of manganese luminescence centres in the cadmium — lithium orthosilicate phase . . . . . 507

*BIOCHEMISTRY*

**M. K. Mikhailov.** On the enzimic oxidation of tobacco polyphenol . . . . . 511
**A. N. Ponomareva.** The activity of adenosine triphosphatase of wheat in the course of germination . . . . . 515
**S. E. Severin** and **N. K. Nagradova.** On the peculiar traits in the action of dehydrase of phosphoglycerin aldehyde . . . . . 519

*CHEMICAL TECHNOLOGY*

**O. M. Margulis** and **N. V. Gulko.** On the destabilization of the cubic form of zirconium dioxide . . . . . 523

*GEOLOGY*

**L. M. Levina.** On the Pre-Gdov complex of the Russian platform . . . . . .
**N. V. Logvinenko, G. V. Karpova, K. G. Shandyba** and **D. P. Shaposhnikov.** On the types of terrigenous flysh in tauric formation of the Crimea . . . 531

Pages

**I. S. Chumakov.** On the remnants of marine diatoms in continental Caenozoic deposits of the Ore Urals, and the boundary of the palaeogenic sea at the south of West Siberia . . . . . 535

*MINERALOGY*

**V. F. Barabanov.** On the problem of feldspars in the quartz-wolframite veins of East Transbaikalia . . . . . 538
**G. A. Ilyinsky.** On paramorphs of calcite upon vaterite . . . . . 541

*PALEONTOLOGY*

**V. P. Maslov.** A found of the genus Coscinocenus Leopold in the Jurassic of the Crimea, and the real nature of this genus . . . . . 545

*HISTOLOGY*

**E. V. Raikova.** A histochemical investigation of the parasitic larva of Polypodium hydriforme Ussov (Coelenterata) . . . . . 549

*HYDROBIOLOGY*

**N. N. Romanova.** Distribution and ecological description of North-Caspian Amphipoda and Cumacea . . . . . 553

*MICROBIOLOGY*

**M. N. Lebedeva.** The quantitative distribution of heterotrophic microorganisms in the Indian Ocean and near seas of the Antarctic region . . . . . 557

*PLANT PHYSIOLOGY*

**A. S. Kruzhilin** and **Z. M. Shvedskaia.** Vernalization of isolated buds of biennial plants in sugar solutions . . . . . 561

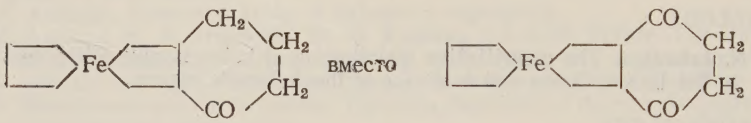
*ZOOLOGY*

**V. A. Sveshnikov.** The morphology of certain Eunicemorpha (Polychaeta) . . 565

## ПОПРАВКИ

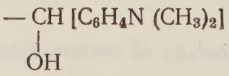
В нашей статье, помещенной в ДАН, т. 117, № 3, 1957 г. (А. Н. Несмеянов, Л. А. Казицына, Б. В. Локшин и И. И. Крицкая «Определение положения заместителей в ферроценовых соединениях по инфракрасным спектрам поглощения») замечены следующие ошибки:

1. На стр. 434 в табл. 1 соединение 24 должно иметь формулу




2. На стр. 435 строка 34 следует написать «диэтилферроценов» вместо «этилферроценов».

3. На стр. 434, в табл. 1 в соединении 28 положение заместителя




следует считать неопределенным. Вероятно, он занимает «мета»-положение по отношению к первому.

*А. Н. Несмеянов*
*Л. А. Казицына*
*Б. В. Локшин*
*И. И. Крицкая*

Т-07848 Подписано к печати 1/VIII-58 г. Тираж 5400 экз. Заказ 664
Формат бумаги 70 × 108 1/16. Бум. 5,5 Печ. л. 15,07+2 вкл. Уч.-изд. л. 14,8

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*МАТЕМАТИКА*

В. С. ВИНОГРАДОВ

# ОБ ОГРАНИЧЕННОСТИ РЕШЕНИЙ КРАЕВЫХ ЗАДАЧ ДЛЯ ЛИНЕЙНЫХ ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПЕРВОГО ПОРЯДКА НА ПЛОСКОСТИ

*(Представлено академиком И. М. Виноградовым 6 III 1958)*

Рассмотрим краевую задачу

$$\alpha u + \beta v|_L = 0$$

для системы уравнений эллиптического типа

$$a_{11}u_x + a_{12}u_y + b_{11}v_x + b_{12}v_y + c_{11}u + c_{12}v = g_1,$$
$$a_{21}u_x + a_{22}u_y + b_{21}v_x + b_{22}v_y + c_{21}u + c_{22}v = g_2$$

в некоторой односвязной области $G$ с границей $L$; $\alpha(t)$, $\beta(t)$ — функции, заданные на $L$, непрерывные по Гельдеру; $\alpha^2 + \beta^2 = 1$. Эту задачу всегда можно привести к следующему виду [1]:

$$\frac{\partial w}{\partial \bar{z}} + \mu_1(z)\frac{\partial w}{\partial z} + \mu_2(z)\frac{\overline{\partial w}}{\partial z} + a_1(z)w + a_2(z)\bar{w} = g(z); \tag{1}$$

$$\operatorname{Re}\{z^{-n}w(z)\}|_\Gamma = 0; \tag{2}$$

$z = x + iy$; $w = u + iv$; $\frac{\partial}{\partial \bar{z}} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)$; $\frac{\partial}{\partial z} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)$; $\Gamma$ — граница круга $D$ ($|z| \leqslant 1$); $n = \frac{1}{2\pi}[\arg(\alpha + i\beta)]_L$ — индекс нашей задачи [2].

Будем предполагать, что $\mu_1$, $\mu_2$ — измеримые функции в круге $D$.

Условие эллиптичности для системы, записанной в форме (1), дается оценкой

$$|\mu_1(z)| + |\mu_2(z)| \leqslant \mu_0 < 1. \tag{3}$$

Относительно остальных коэффициентов будем предполагать:

$$a_1(z),\ a_2(z),\ g(z) \in L_p(D),\ p > 2;$$
$$\|a_1\|_{L_p},\ \|a_2\|_{L_p},\ \|g\|_{L_p} \leqslant K. \tag{4}$$

Будем исследовать нашу задачу в следующих постановках:

Случай неотрицательного индекса $n \geqslant 0$.

Задача 1. Найти функцию $w(z) \in W_p^{(1)}(D)$, $p > 2$, которая удовлетворяет уравнению (1) и краевым условиям

$$\operatorname{Re}\{z^{-n}w(z)\}|_\Gamma = 0, \quad \int_\Gamma z^{-k}w(z)\,ds = 0 \quad (k = 0, 1, \ldots, 2n). \tag{5}$$

Случай отрицательного индекса $n<0$.

Задача 2. Найти функцию $w(z)\in W_p^{(1)}(D)$, $p>2$, которая удовлетворяет уравненню (1) и $2|n|-1$ вещественных постоянных $\lambda_0, \lambda_{\pm 1}, \ldots$ $\ldots, \lambda_{\pm|n|-1}$ так, чтобы на границе выполнялось условие

$$\operatorname{Re}\{z^{-n}w(z)\}|_\Gamma = \operatorname{Re}\left\{\lambda_0 + \sum_{k=1}^{|n|-1}(\lambda_k + i\lambda_{-k})z^k\right\}. \tag{6}$$

Методом, которым мы пользовались в ([1]), задачи 1 и 2 можно привести к эквивалентному сингулярному интегральному уравнению

$$\rho + \mu_1 S_n\rho + \mu_2\overline{S}_n\rho + a_1T_n\rho + a_2\overline{T}_n\rho = g, \tag{7}$$

которое эквивалентно уравнению типа Фредгольма и соответствующее однородное уравнение которого не имеет решений, отличных от нуля ([1]).

Мы обозначили:

для $n\geqslant 0$

$$T_n\rho = -\frac{1}{\pi}\iint_D\left[\frac{\rho(\zeta)}{\zeta - z} + \frac{z^{2n+1}\overline{\rho(\zeta)}}{1-z\bar{\zeta}}\right]dT_\zeta, \tag{8}$$

$$S_n\rho = \frac{\partial}{\partial z}T_n\rho = -\frac{1}{\pi}\iint_D\left[\frac{\rho(\zeta)}{(\zeta-z)^2} + \frac{z^{2n+1}\bar{\zeta}\,\overline{\rho(\zeta)}}{(\zeta - z\bar{\zeta})^2}\right]dT_\zeta -$$

$$-\frac{2n+1}{\pi}\iint_D\frac{z^{2n}\overline{\rho(\zeta)}}{1-z\bar{\zeta}}\,dT_\zeta = S_n^0\rho + T_n^0\rho; \tag{9}$$

для $n<0$

$$T_n\rho = -\frac{1}{\pi}\iint_D\left[\frac{\rho(\zeta)}{\zeta - z} + \frac{\bar{\zeta}^{2|n|-1}\overline{\rho(\zeta)}}{1-z\bar{\zeta}}\right]dT_\zeta, \tag{10}$$

$$S_n\rho = \frac{\partial}{\partial z}T_n\rho = -\frac{1}{\pi}\iint_D\left[\frac{\rho(\zeta)}{(\zeta-z)^2} + \frac{\bar{\zeta}^{2|n|}\overline{\rho(\zeta)}}{(1-z\bar{\zeta})^2}\right]dT_\zeta. \tag{11}$$

Оператор $T_n^0\rho$ при $n\geqslant 0$ вполне непрерывен, а нормы операторов $S_n^0\rho$ для $n\geqslant 0$ и $S_n\rho$ для $n<0$ равны единице, если $\rho\in L_2(D)$ ([1]).

Теорема 1. *Решение уравнения* (7) *ограничено по норме в* $L_p(D)$ *числом, зависящим только от* $\mu_0$ *и* $K$.

Доказательство. Допустим обратное. Пусть существует такая последовательность коэффициентов $\mu_{1m}$, $\mu_{2m}$, $a_{1m}$, $a_{2m}$, $g_m$, удовлетворяющая условиям (3), (4), что последовательность уравнений

$$\rho_m + \mu_{1m}S_n\rho_m + \mu_{2m}\overline{S}_n\rho + a_{1m}T_n\rho_m + a_{2m}\overline{T}\rho_m = g_m \tag{12}$$

стремится по норме $L_p(D)$ к бесконечности.

Обозначим $\tau_m = \rho_m/\|\rho_m\|$, $\|\tau_m\| = 1$. Ввиду слабой компактности $\{\tau_m\}$ из нее можно выделить слабо сходящуюся подпоследовательность. Пусть это будет сама $\tau_m\to\tau_0$. Обозначим $w_m = T_n\tau_m$.

Рассмотрим два случая: $n\geqslant 0$ и $n<0$.

Случай $n\geqslant 0$. Для $w_n(z)$ можно получить представление

$$w_m(z) = e^{\omega_m(z)-p_m[\chi_m(z)]}\left\{-\frac{1}{\pi}\iint_D\left[\frac{f_m(t)\,e^{p_m(t)}}{t-\chi_m(z)} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{\chi_m^{2m+1}(z)\,\overline{f_m(t)}\,e^{\overline{p_m(t)}}}{1-\chi_m(z)\,\bar{t}}\right]dT_t + \Phi_m[\chi_m(z)]\right\}, \tag{13}$$

где $\Phi_m(\zeta)$ — полином степени $2n$, коэффициенты которого ограничены

числом, не зависящим от $m$; $\omega_m(z)$ — последовательность решений задачи $\frac{\partial \omega_m}{\partial \bar{z}} + \mu_m \frac{\partial \omega_m}{\partial z} + A_m = 0$, $\operatorname{Im} \omega_m|_\Gamma = 0$; $\int_\Gamma \omega_m ds = 0$; $|\mu_m| \leqslant \mu_0$; $\|A_m\|_L \leqslant 2K$; $\chi_m(z)$ — последовательность гомеоморфизмов системы Бельтрами $\frac{\partial \chi_m}{\partial \bar{z}} + \mu_m \frac{\partial \chi_m}{\partial z} = 0$, отображающих круг на себя: $p_m(\zeta)$ — функция, аналитическая в $D$; $\operatorname{Im} p(\zeta)\Big|_\Gamma = -n \arg \frac{\psi_m(\zeta)}{\zeta}\Big|_\Gamma$; $\psi_m(\zeta)$ — гомеоморфизм, обратный к $\chi_m(z)$, удовлетворяющий уравнению $\frac{\partial \psi_m}{\partial \bar{\zeta}} - \mu_m(\psi_m) \frac{\overline{\partial \psi_m}}{\partial \zeta} = 0$; $f_m(\zeta) = \frac{g_m[\psi_m(\zeta)]}{\|\rho\|_{L_p}} \frac{1}{1-|\mu_m|^2} \frac{1}{\overline{\partial \chi_m / \partial z}}$; $\|f_m(\zeta)\|_{L_{p_1}} \leqslant \frac{K_1}{\|\rho_m\|_{L_p}}$; $p_1 = \frac{p^2}{2(p-1)}$, $2 < p_1 < p$; $K_1$ зависит только от $\mu_0$, $K$, $p$. Ввиду того, что $\|\rho_m\|_{L_p} \to \infty$,

$$\|f_m\|_{L_{p_1}} \to 0. \tag{14}$$

Из результатов Б. В. Боярского ([3]) следует, что последовательности $\omega_m(z)$, $\chi_m(z)$, $\psi_m(z)$, $w_m(z)$, $p_m(\zeta)$ ограничены по норме в пространстве $W_p^{(1)}(D)$, $p > 2$. Из полной непрерывности оператора вложения $W_p^{(1)}(D)$, $p > 2$, в $C(D)$ ([4]) следует, что эти последовательности компактны в $C(D)$. Пусть $\omega_0(z)$, $\chi_0(z)$, $\psi_0(\zeta)$, $w_0(z)$, $p_0(\zeta)$ — предельные точки для наших последовательностей в пространстве $C(D)$; $\Phi_0(\zeta)$ — предельная точка в $C(D)$ последовательности полиномов $\Phi_m(\zeta)$. Учитывая (13), (14), переходя к пределу в (13), мы получим функцию

$$w_0(z) = e^{\omega_0(z) - p_0[\chi_0(z)]} \Phi_0[\chi_0(z)]; \tag{15}$$

$\chi_0(z)$ является гомеоморфизмом, так как $\chi_m(\psi_m(\zeta)) = \zeta$. Ввиду равномерной сходимости $w_0(z)$ удовлетворяет условиям (5). Как следует из ([1]), $w_0(z)$ имеет на $\Gamma$ не менее $2(n+1)$ нулей. Но тогда из (15), ввиду того, что $\Phi_0(\zeta)$ — полином степени $2n$, следует $w_0(z) \equiv 0$.

Итак, мы можем из $w_m(z)$ выделить подпоследовательность, сходящуюся равномерно к нулю. Пусть это будет сама последовательность $w_m(z)$. Тогда $\tau_m$ сходится слабо к нулю, $\|a_{im} T_n \tau_m\|_{L_p} \to 0$, $\|\mu_{im} T_n \tau_m\|_{L_p} \to 0$. Но $\tau_m$ удовлетворяет уравнению

$$\tau_m + \mu_{1m} S_n^0 \tau_m + \mu_{2m} \overline{S_n^0} \tau_m = \frac{g_m}{\|\rho_m\|} - a_{1m} T_n \tau_m - a_{2m} \overline{T}_n \tau_m - \mu_{1m} T_n^0 \tau_m - \mu_{2m} \overline{T}_n^0 \tau_m. \tag{16}$$

Выберем $p$ из интервала $2 < p < 2 + \varepsilon$ так, чтобы $\mu_0 \|S_n^0\|_{L_p} < 1$, что можно сделать в силу непрерывной зависимости $\|S_n^0\|_{L_p}$ от $p$ и $\|S_n^0\|_{L_2} = 1$.

Из уравнения (16) получается оценка

$$\|\tau_m\|_{L_p} \leqslant \frac{1}{1 - \mu_0 \|S_n^0\|_{L_p}} \left\| \frac{g_m}{\|\rho_m\|} - a_{1m} T_n \tau_m - a_{2m} \overline{T}_n \tau_m - \mu_{1m} T_n^0 \tau_m - \mu_{2m} \overline{T}_n^0 \tau_m \right\|_{L_p} \to 0.$$

Это противоречит тому, что $\|\tau_m\| = 1$. Следовательно, для случая неотрицательного индекса теорема доказана.

Случай $n < 0$. Формула представления имеет вид

$$w_m(z) = e^{\omega_m(z) - p_m[\chi_m(z)]} \left\{ -\frac{1}{\pi} \iint_D \left[ \frac{f_m(t)\, e^{p_m(t)}}{t - \chi_m(z)} + \frac{\bar{t}^{2|n|-1} \overline{f_m(t)}\, e^{p_m(t)}}{1 - \bar{t} \chi_m(z)} \right] dT_t \right\},$$

а остальные рассуждения проводятся аналогично.

Теорема 2. *Решение задач* 1 *и* 2 *ограничены по норме в* $W_p^{(1)}(D)$, $p > 2$, *числом, зависящим только от* $\mu_0$ *и* $K$.

Доказательство сразу следует из теоремы 1 и формул представления $w = T_n\rho$, $\frac{\partial w}{\partial \bar{z}} = \rho$, $\frac{\partial w}{\partial z} = S_n\rho$.

В заключение выражаю благодарность И. Н. Векуа, под руководством которого выполнена данная работа, и Б. В. Боярскому за ценные советы при выполнении этой работы.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
3 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. С. Виноградов, ДАН, **118**, № 6 (1958). [2] И. Н. Векуа, Матем. сборн., **31** (73), в. 2 (1952). [3] Б. В. Боярский, Матем. сборн., **43** (85), в. 4 (1957). [4] С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, 1950.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*МАТЕМАТИКА*

В. К. ДЗЯДЫК

# ДАЛЬНЕЙШЕЕ УСИЛЕНИЕ ТЕОРЕМЫ ДЖЕКСОНА О ПРИБЛИЖЕНИИ ОБЫКНОВЕННЫМИ МНОГОЧЛЕНАМИ НЕПРЕРЫВНЫХ ФУНКЦИЙ

*(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 18 III 1958)*

Впервые С. М. Никольский обнаружил (1), что для функций класса Lip 1 известная теорема Джексона о приближении непрерывных функций обыкновенными многочленами допускает усиление. А. Ф. Тиман усилил и обобщил результат С. М. Никольского сначала на функции классов $\mathrm{Lip}(r, \alpha)$, $r = 0, 1, 2, \ldots, 0 < \alpha \leqslant 1$ (2), а затем на произвольные функции, имеющие непрерывную $r$-ю производную $(r \geqslant 0)$ (3). В настоящей заметке мы дадим дальнейшее усиление теоремы Джексона.

Назовем модулем гладкости непрерывной функции $f(x)$, заданной на некотором сегменте $[a, b]$, функцию

$$\omega_2(\delta; f) = \omega_2(\delta) = \sup_{|x''-x'| \leqslant \delta} \left| f(x') - 2f\left(\frac{x'+x''}{2}\right) + f(x'') \right|, \quad x', x'' \in [a, b]. \quad (1)$$

Мы докажем теорему, из которой теорема А. Ф. Тимана (3) вытекает как следствие и которая усиливает теорему Тимана во всех случаях, когда модуль гладкости $r$-й производной $(r \geqslant 0)$ заданной функции является бесконечно малой высшего порядка, чем модуль непрерывности этой производной. Получаемая теорема, как видно из (4, 5), не может быть усилена ни для функций классов $\mathrm{Lip}(r; \alpha)$, ни для функций, имеющих $r$-ю производную $(r \geqslant 0)$, являющуюся квазигладкой. Для ее доказательства мы воспользуемся процессом приближения, построенным нами в (5) для приближения квазигладких функций (т. е. функций $f(x)$, для которых $\omega_2(\delta; f) = O(\delta)$).

Теорема. *Если функция $f(x)$, заданная на сегменте $[a, b]$, имеет там $r$-ю ($r$ целое $\geqslant 0$) непрерывную производную $f^{(r)}(x)$, то для этой функции при любом $n = 1, 2, \ldots$ можно построить обыкновенный многочлен $P_n(x)$ степени не выше $n$ такой, что при каждом $x \in [a, b]$ будет иметь место неравенство*

$$|f(x) - P_n(x)| \leqslant \frac{C}{n^r}\left(\sqrt{(b-x)(x-a)} + \frac{1}{n}\right)^r \times$$

$$\times \left[\omega_2^{(r)}\left(\frac{\sqrt{(b-x)(x-a)}}{n}\right) + \omega_2^{(r)}\left(\frac{1}{n^2}\right)\right], \quad (2)$$

*где $C$ — постоянная, не зависящая от $n$; $\omega_2^{(r)}(\delta)$ — модуль гладкости производной $f^{(r)}(x)$:*

$$\omega_2^{(r)}(\delta) = \sup_{|x''-x'| \leqslant \delta} \left| f^{(r)}(x') - 2f^{(r)}\left(\frac{x'+x''}{2}\right) + f^{(r)}(x'') \right|, \quad x', x'' \in [a, b]. \quad (3)$$

Для доказательства этой теоремы нам потребуются следующие факты:

А. Если непрерывная функция $f(x)$, определенная в промежутке $[0, 1]$, имеет модуль гладкости $\omega_2(f; \delta)$, то модуль гладкости функции $F(x)$, полученной путем нечетного продолжения $f(x)$ на сегмент $[-1, 1]$, будет удовлетворять неравенству $\omega_2(F; \delta) \leqslant 5\omega_2(f; \delta)$, $\delta \in [0, 1]$.

B. Для всякой непрерывной функции $f(x)$ при всяком $\lambda > 0$ имеет место неравенство $\omega_2(f; \lambda\delta) \leqslant (\lambda+1)^2 \omega_2(f; \delta)$.

C. При каждом целом $r \geqslant 0$ существует единственная пара многочленов $\pi_r^{(0)}(x)$ и $\pi_r^{(1)}(x)$ степени $\leqslant 2r+1$ и вида $\pi_r^{(0)}(x) = x^{r+1}(a_0 x^r + a_1 x^{r-1} + \ldots + a_{r-1}x + a_r)$, $\pi_r^{(1)}(x) = (1-x)^{r+1}(b_0 x^r + b_1 x^{r-1} + \ldots + b_{r-1}x + b_r)$ таких, что $\pi_r^{(0)}(x) + \pi_r^{(1)}(x) \equiv 1$.

D. При произвольных натуральных $k$ и $n$ выражения

$$D_{nk}(x) = \frac{1}{\gamma_{nk}}\left(\frac{\sin^2 {}^1/_2 n \arccos(1-{}^1/_2 x^2)}{\sin^2 {}^1/_2 \arccos(1-{}^1/_2 x^2)}\right)^{2k} \qquad x \in [-\sqrt{2},\ \sqrt{2}],$$

где $\gamma_{nk}$ — число такое, что $\int_{-1}^{1} D_{nk}(x)\,dx = 1$, являются положительными четными многочленами степени $2k(n-1)$ со следующими свойствами: а) $\int_{-1}^{1} D_{nk}(x)\,dx = 1$; б) $\int_{-\sqrt{2}}^{\sqrt{2}} D_{nk}(x)\,|x^i|\,dx = O\left(\frac{1}{n^i}\right)$, $0 < i \leqslant 2k-2$; в) при произвольном фиксированном $\delta$, удовлетворяющем условию $0 < \delta < 1$, $\int_{\delta}^{\sqrt{2}} D_{nk}(x)\,dx = O\left[\left(\frac{1}{n\delta}\right)^{2k-1}\right]$.

Утверждение A доказывается точно так, как лемма 1 в ([5]); утверждение B доказано Мареню; утверждения C и D доказаны в ([5]) (см. § 2).

Доказательство теоремы. Не теряя в общности, будем считать, что: а) функция $f(x)$ задана на сегменте $[0, 1]$; б) $f^{(r)}(0) = f^{(r)}(1) = 0$.

1°. Рассмотрим сначала случай $r = 0$. Введем вспомогательную функцию $g(x) = f(1-x)$ и, пользуясь A, продолжим каждую из функций $f(x)$ и $g(x)$ на сегмент $[0, 4]$ так, чтобы модули гладкости полученных функций не превышали соответственно $A\omega_2(f; \delta)$ и $A\omega_2(g; \delta) = A\omega_2(f; \delta)$, где $A$ — постоянная. Полученные после продолжения функции будем по-прежнему обозначать через $f(x)$ и $g(x)$. Отправляясь от функции $f(x)$, построим две вспомогательные функции

$$\varphi(x) = 2\int_0^{1/3} f(x^2 + 9u^2) D_{nk}(u)du; \quad \psi(x) = 2\int_0^{1/3} f(x^2 + {}^9/_2 u^2) D_{nk}(u)\,du, \tag{4}$$

где $k$ — фиксированное число $\geqslant 3$, и построим две четных многочлена степени $\leqslant 2k(n-1)$:

$$P_1(x^2) = \frac{1}{6}\int_{-2}^{2} f(u^2)\left[D_{nk}\left(\frac{u+x}{3}\right) + D_{nk}\left(\frac{u-x}{3}\right)\right]du, \tag{5}$$

$$P_2(x^2) = \frac{\sqrt{2}}{6}\int_{-2}^{2} f(u^2)\left[D_{nk}\left(\frac{u+x}{3}\sqrt{2}\right) + D_{nk}\left(\frac{u-x}{3}\sqrt{2}\right)\right]du. \tag{6}$$

Тогда, учитывая, что, в силу B, $\omega_2(u^2) = \omega_2\left(n^2u^2\frac{1}{n^2}\right) \leqslant (n^2u^2+1)^2\,\omega_2\left(\frac{1}{n^2}\right)$, $\omega_2(xu) \leqslant (nu+1)^2\,\omega_2\left(\frac{x}{n}\right)$, мы, принимая во внимание D, получим:

$$|f(x^2) - 2\psi(x) + \varphi(x)| = \left|\int_{-1/3}^{1/3} [f(x^2) - 2f(x^2 + {}^9/_2 u^2) + f(x^2+9u^2)]\,D_{nk}(u)\,du + \right.$$

$$\left. + \int_{-1}^{-1/3} + \int_{1/3}^{1} f(x^2) D_{nk}(u)\,du\right| \leqslant A\omega_2\left(\frac{1}{n^2}\right)\int_{-1/3}^{1/3} (n^2u^2+1)^2 D_{nk}(u)\,du +$$

$$+ O\left(\frac{1}{n^{2k-1}}\right) = O\left[\omega_2\left(\frac{1}{n^2}\right)\right]; \tag{7}$$

$$|-\varphi(x)+P_1(x^2)| \leqslant \Big| \int_0^{1/2} [f(x^2+6xu+9u^2)-2f(x^2+9u^2)+$$

$$+f(x^2-6xu+9u^2)]\,D_{nk}(u)\,du+O\left(\frac{1}{n^{2k-1}}\right)\Big| \leqslant$$

$$\leqslant A\omega_2\left(\frac{x}{n}\right)\int_0^{1/3}(nu+1)^2\,D_{nk}(u)\,du+O\left(\frac{1}{n^{2k-1}}\right)=O\left[\omega_2\left(\frac{x}{n}\right)\right] \tag{8}$$

и аналогично

$$|-\psi(x)+P_2(x^2)|=O\left[\omega_2\left(\frac{x}{n}\right)\right]. \tag{8'}$$

В силу полученных неравенств имеем:

$$|f(x^2)-2P_2(x^2)+P_1(x^2)| \leqslant |f(x^2)-2\psi(x)+\varphi(x)|+$$

$$+2|\psi(x)-P_2(x^2)|+|-\varphi(x)+P_1(x^2)| \leqslant L\left[\omega_2\left(\frac{x}{n}\right)+\omega_2\left(\frac{1}{n^2}\right)\right], \tag{9}$$

где $L$ — постоянная. Поэтому, обозначая через $P_f(x)$ многочлен степени $\leqslant 2k(n-1)$: $P_f(x^2)=2P_2(x^2)-P_1(x^2)$, для всех $x\in[0,\ 1]$ будем иметь

$$|f(x)-P_f(x)| \leqslant L\left[\omega_2\left(\frac{\sqrt{x}}{n}\right)+\omega_2\left(\frac{1}{n^2}\right)\right]. \tag{10}$$

Аналогично найдем для $g(x)$ многочлен $P_g(x)$ степени $\leqslant 2k(n-1)$ такой, что

$$|f(x)-P_g(1-x)|=|g(1-x)-P_g(1-x)| \leqslant L\left[\omega_2\left(\frac{\sqrt{1-x}}{n}\right)+\omega_2\left(\frac{1}{n^2}\right)\right]. \tag{10'}$$

Поэтому, обозначая через $P(x)$ многочлен степени $\leqslant k(n-1)+1=n_1$: $P(x)=(1-x)P_f(x)+xP_g(1-x)$, для всех $x\in[0,\ 1]$, в силу (10) и (10') будем иметь:

$$|f(x)-P(x)|=(1-x)|f(x)-P_f(x)|+x|f(x)-P_g(1-x)| \leqslant$$

$$\leqslant L\left[(1-x)\,\omega_2\left(\frac{\sqrt{x}}{n}\right)+x\omega_2\left(\frac{\sqrt{1-x}}{n}\right)+\omega_2\left(\frac{1}{n^2}\right)\right] \leqslant$$

$$\leqslant L_1\left[\omega_2\left(\frac{\sqrt{x(1-x)}}{n_1}\right)+\omega_2\left(\frac{1}{n_1^2}\right)\right],$$

где $L_1$ — постоянная, и теорема для случая $r=0$ доказана.

$2^0$. Пусть теорема имеет место при $i=r-1$; докажем ее справедливость при $i=r$. Продолжим $f(x)$ на сегмент $[0,\ 4]$ так, чтобы модуль гладкости ее $r$-й производной $f^{(r)}(x)$ увеличится не более чем в $5^2$ раз. Так как теорема верна при $i=r-1$, то при каждом $n=1,\ 2,\ \ldots$ найдется многочлен $\overline{P}_n(x)$ степени $\leqslant n$ такой, что при всех $x\in[0,\ 4]$

$$|f'(x)-\overline{P}_n(x)| \leqslant \frac{C}{n^{r-1}}\left(\sqrt{x(4-x)}+\frac{1}{n}\right)^{r-1}\left[\omega_2^{(r)}\left(\frac{\sqrt{x(4-x)}}{n}\right)+\omega_2^{(r)}\left(\frac{1}{n^2}\right)\right], \tag{11}$$

где $C$ — постоянная. Полагая $V_n(x)=\int_0^x \overline{P}_n(x)\,dx$, $f_1(x)=f(x)-V_n(x)$ и зафиксировав какое-нибудь $k\geqslant r+2$, образуем четный многочлен $\overline{P}_0(x^2)$:

$$\overline{P}_0(x^2)=\frac{1}{3}\int_{-1}^{1} f_1(4u^2)\left\{D_{nk}\left(\frac{2u+x}{3}\right)+D_{nk}\left(\frac{2u-x}{3}\right)\right\}du.$$

Тогда, если положить $P_0(x) = \bar{P}_0(x) + V_n(x)$, то для всех $x \in [0, 1]$ в силу (2) будем иметь (учитывая, что $\omega_2^{(r)}\left(\frac{x+3u}{n}\right) \leqslant 9\omega_2^{(r)}\left(\frac{x}{n}\right) + 9(3nu+1)^2\,\omega_2^{(r)}\left(\frac{1}{n^2}\right)$):

$$|P_0(x^2) - f(x^2)| = |\bar{P}_0(x^2) - f_1(x^2)| = \Big|\frac{1}{2}\int_{(-2-x)/3}^{(2-x)/3}\{f_1[(x+3u)^2] - f_1(x^2)\}D_{nk}(u)\,du + \frac{1}{2}\int_{(-2+x)/3}^{(2+x)/3}\{f_1[(x-3u)^2] - f_1(x^2)\}D_{nk}(u)\,du + O\left(\frac{1}{n^{2k-1}}\right)\Big| \leqslant 2\int_0^{1/3}(6xu+9u^2)\,|f_1'[(x\pm 3\theta u)^2]|\,D_{nk}(u)\,du + O\left(\frac{1}{n^{2k-1}}\right) \leqslant \frac{CC_1}{n^{r-1}}\int_0^1 (6xu+9u^2)\left(x+3u+\frac{1}{n}\right)^{r-1}\left[\omega_2^{(r)}\left(\frac{x+3u}{n}\right) + \omega_2^{(r)}\left(\frac{1}{n^2}\right)\right]D_{nk}(u)\,du + O\left(\frac{1}{n^{2k-1}}\right) \leqslant \frac{C_2}{n^r}\left(x+\frac{1}{n}\right)^r\left[\omega_2^{(r)}\left(\frac{x}{n}\right) + \omega_2^{(r)}\left(\frac{2}{n^2}\right)\right], \quad (12)$$

где $C_1$ и $C_2$ — постоянные. Аналогично для функции $g(x) = f(1-x)$ найдем многочлен $P_1(x)$ степени $\leqslant k(n-1)$ такой, что

$$|P_1[(1-x)^2] - f(x)^2| = |P_1[(1-x^2)] - g[(1-x)^2]| \leqslant \frac{C_2}{n^r}\left(1-x+\frac{1}{n}\right)^r\left[\omega_2^{(r)}\left(\frac{1-x}{n}\right) + \omega_2^{(r)}\left(\frac{1}{n^2}\right)\right]. \quad (12')$$

Поэтому, обозначая через $P(x)$ многочлен степени $\leqslant kn + r = n_1$: $P(x) = \pi_r^{(1)}(x)\,P_0(x) + \pi_r^{(0)}(x)\,P_1(1-x)$, в силу (6) и (7) для всех $x \in [0, 1]$

$$|f(x) - P(x)| \leqslant |\pi_r^{(0)}(x)|\,|f(x) - P_1(1-x)| + |\pi_r^{(1)}(x)|\,|f(x) - P_0(x)| \leqslant \frac{C_2}{n^r}\left\{M_1 x^{r+1}\left(\sqrt{1-x}+\frac{1}{n}\right)^r\left[\omega_2^{(r)}\left(\frac{\sqrt{1-x}}{n}\right) + \omega_2^{(r)}\left(\frac{1}{n^2}\right)\right] + M_2(1-x)^{r+1}\left(\sqrt{x}+\frac{1}{n}\right)^r\left[\omega_2^{(r)}\left(\frac{\sqrt{x}}{n}\right) + \omega_2^{(r)}\left(\frac{1}{n^2}\right)\right]\right\} \leqslant \frac{M}{n_1^r}\left(\sqrt{x(1-x)}+\frac{1}{n}\right)^r\left[\omega_2^{(r)}\left(\frac{\sqrt{x(1-x)}}{n}\right) + \omega_2^{(r)}\left(\frac{1}{n^2}\right)\right],$$

где $M$, $M_1$ и $M_2$ — постоянные. Теорема полностью доказана.

Принимая во внимание, что всегда $\omega_2^{(r)}(\delta) \leqslant 2\omega_1^{(r)}(\delta)$, где $\omega_1^{(r)}(\delta)$ — модуль непрерывности производной $f^{(r)}(x)$, мы, заменив в формуле (2) $\omega_2^{(r)}(\delta)$ на $2\omega_1^{(r)}(\delta)$, получаем из доказанной теоремы как следствие теорему Тимана ([3]). Полагая же $\omega_2^{(r)}(\delta) = O(\delta)$, получим теорему 1 из работы автора ([5]).

Замечание. В целях приближения функций нами исследованы также некоторые другие многочленные ядра, получаемые из четных тригонометрических ядер путем замены $\cos t = 1 - {}^1/_2 x^2$.

Луцкий государственный педагогический институт
им. Леси Украинки

Поступило
15 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. М. Никольский, Изв. АН СССР, сер. матем., **10**, № 4, 308 (1946). [2] А. Ф. Тиман, ДАН, **77**, № 6 (1951). [3] А. Ф. Тиман, ДАН, **78**, № 4 (1951). [4] В. К. Дзядык, Изв. АН СССР, сер. матем., **20**, № 5 (1956). [5] В. К. Дзядык, Изв. АН СССР, сер. матем., **21**, № 2 (1958). [6] A. Marchaud, J. Math. pures et appl. (9) **6**, 337 (1927).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

МАТЕМАТИКА

М. А. ЕВГРАФОВ

# ОБ АСИМПТОТИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ РЕШЕНИЙ СИСТЕМ ЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ

*(Представлено академиком М. В. Келдышем 19 III 1958)*

Основной результат настоящей заметки относится к решениям системы вида

$$AY = F,$$

где

$$A = (\alpha_{ij})_1^\infty, \quad Y = \{y_1, y_2, \ldots\}, \quad F = \{f_1, f_2, \ldots\},$$

причем относительно матрицы $A$ предполагается только, что ее элементы являются сравнительно гладкими функциями от индексов. Этому результату мы предпошлем несколько других, более просто формулируемых и поясняющих к тому же путь, на котором был получен основной результат.

Введем некоторые обозначения. Обозначим через $P(z)$ многочлен

$$P(z) = \sum_{m=-k_1}^{k_2} a_m z^m, \quad a_{-k_1} \neq 0, \quad a_{k_2} \neq 0,$$

а через $\lambda_{-k_1}, \ldots, \lambda_{-1}, \lambda_1, \ldots, \lambda_{k_2}$ — его нули, расположенные в порядке убывания модулей (для симметрии обозначений $\lambda_0$ отсутствует). Мы будем рассматривать два типа условий на нули:

$$\lambda_i \neq \lambda_j, \quad i \neq j; \quad |\lambda_{-1}| > |\lambda_1|; \tag{1}$$

$$|\lambda_{-k_1}| > \cdots > |\lambda_{-1}| > |\lambda_1| > \cdots > |\lambda_{k_2}|. \tag{2}$$

Обозначим через $A_n$ матрицу

$$A_n = (\alpha_{ij})_1^n, \qquad \alpha_{ij} = \begin{cases} a_{i-j}, & -k_1 \leqslant i-j \leqslant k_2, \\ 0, & i-j < -k_1,\ i-j > k_2, \end{cases}$$

а через $Y^{(n)} = \{y_1^{(n)}, \ldots y_n^{(n)}\}$ — решение системы

$$A_n Y^{(n)} = e_1, \quad e_1 = \{1, 0, \ldots, 0\}. \tag{3}$$

Теорема 1. *Если $P(z)$ не имеет кратных нулей, то*

$$y_m^{(n)} = -\frac{1}{a_{-k_1}} \frac{V(\lambda_{-k_1}, \ldots, \lambda_{k_2};\ m, -k_2+2, -k_2+3, \ldots, 0, n+1, \ldots, n+k_1)}{V(\lambda_{-k_1}, \ldots, \lambda_{k_2};\ -k_2+1, -k_2+2, \ldots, 0, n+1, \ldots, n+k_1)},$$

*где через $V(\alpha_1, \ldots, \alpha_s;\ n_1, \ldots, n_s)$ обозначен обобщенный определитель Зандермонда*

$$V(\alpha_1, \ldots, \alpha_s;\ n_1, \ldots, n_s) = \det(\alpha_j^{m})_1^s.$$

Отметим два следствия из этой теоремы.

Следствие 1. При выполнении условия (1) на нули $P(z)$ мы имеем

$$\lim_{n \to \infty} y_m^{(n)} = b_1 \lambda_1^m + \ldots + b_{k_2} \lambda_{k_2}^m,$$

где

$$b_s = -\frac{1}{a_{-k_1}} \lambda_s^{-k_2+1} \prod_{\substack{i=1 \\ (i \neq s)}}^{k_2} (\lambda_s - \lambda_i)^{-1}.$$

Следствие 2. При выполнении условия (2) на нули $P(z)$ мы имеем при $n \to \infty$

$$\det A_n \sim b \left( \frac{a_{-k_1}}{\lambda_1 \ldots \lambda_{k_2}} \right)^n \sim \frac{b}{2\pi i} \int\limits_{|z|=r} [P(z)]^n \frac{dz}{z},$$

где

$$C = \frac{V(\lambda_{-k_1}, \ldots, \lambda_{-1})\, V(\lambda_1, \ldots, \lambda_{k_2})}{V(\lambda_{-k_1}, \ldots, \lambda_{k_2})}$$

(здесь $V(\alpha_1, \ldots, \alpha_s) = \det(\alpha_j^{i-1})_1^s$ — определитель Вандермонда).

Теорема 1 и ее следствия играют в дальнейшем ту же роль, что и уравнения с постоянными коэффициентами в теории линейных уравнений.

Пусть теперь мы имеем последовательность многочленов

$$P_s(z) = \sum_{m=-k_1}^{k_2} a_m^{(s)} z^m, \quad a_{-k_1}^{(s)} \neq 0, \quad a_{k_2}^{(s)} \neq 0, \quad s = 1, 2, \ldots,$$

с нулями $\lambda_{-k_1}^{(s)}, \ldots, \lambda_{-1}^{(s)}, \lambda_1^{(s)}, \ldots, \lambda_{k_2}^{(s)}$. Пусть эти многочлены удовлетворяют условиям

$$\sum_{s=1}^{\infty} |a_m^{(s+1)} - a_m^{(s)}| < \infty, \quad -k_1 \leqslant m \leqslant k_2. \tag{4}$$

В этом случае $P_s(z)$, $a_m^{(s)}$, $\lambda_m^{(s)}$ стремятся к пределам при $s \to \infty$. Положим

$$\lim_{s\to\infty} P_s(z) = P(z), \quad \lim_{s\to\infty} \lambda_m^{(s)} = \lambda_m, \quad \lim_{s\to\infty} a_m^{(s)} = a_m, \quad a_{-k_1} \neq 0, \quad a_{k_2} = 0.$$

Через $A$ обозначим матрицу

$$A = (\alpha_{ij})_1^\infty, \quad \alpha_{ij} = \begin{cases} a_{i-j}^{(i)}, & -k_1 \leqslant i-j \leqslant k_2, \\ 0, & i-j < -k_1,\ i-j > k_2, \end{cases}$$

а через $A_n$ — матрицу $A_n = (\alpha_{ij})_1^n$. Наконец, пусть $\mathbf{Y}^{(n)} = \{y_1^{(1)}, \ldots, y_n^{(n)}\}$ означает решение системы

$$A_n \mathbf{Y}^{(n)} = \mathbf{F}_n, \mathbf{F}_n = \{f_1, f_2, \ldots, f_n\}, \quad f_n = 0, \quad n > n_0.$$

В этих обозначениях имеет место следующее утверждение:

Теорема 2. *Если $\lambda_j$ удовлетворяют условиям* (1), *то*

$$\lim_{n\to\infty} y_m^{(n)} = b_1 y_{1m} + \ldots + b_{k_2} y_{k_2 m},$$

*где $b_s$ зависят от $F_n$, а $y_{sm} \sim \lambda_s^{(1)} \lambda_s^{(2)} \ldots \lambda_s^{(m)}$, $m \to \infty$.*

*Если же $\lambda_j$ удовлетворяют условиям* (2), *то и*

$$\det A_n \sim \frac{b}{2\pi i} \int\limits_{|z|=r} P_1(z) \ldots P_n(z) \frac{dz}{z}.$$

Перейдем теперь к формулировке основного результата.

Пусть мы имеем последовательность функций

$$P_n(z) = \sum_{m=-n+1}^{\infty} a_m^{(n)} z^m, \quad 0 < |z| < d_n, \quad n = 1, 2, \ldots.$$

Будем считать, что функции $P_n(z)$ удовлетворяют следующим четырем условиям:

1. Существуют такие две последовательности $\rho_n$ и $R_n$, $\rho_n < R_n$, что

$$\lim_{n\to\infty} \max_{|z|=1} \left| \frac{P_{n+1}\left(\frac{z}{R_{n+1}}\right)}{P_n\left(\frac{z}{R_n}\right)} \right| = \lim_{n\to\infty} \max_{|z|=1} \left| \frac{P_{n+1}\left(\frac{z}{\rho_{n+1}}\right)}{P_n\left(\frac{z}{\rho_n}\right)} \right| = 1.$$

2. Существует такое $r_n$, $\rho_n < r_n < R_n$, что $P_n(z) \neq 0$ при $|z| = r_n$ и

$$\operatorname*{изм}_{|z|=r_n} \arg P_n(z) = 0.$$

3. При достаточно больших $n$ функция $P_n(z)$ имеет в кольце $r_n \leqslant |z| \leqslant R_n$ ровно $k_1$ нулей, скажем, $\lambda_{-1}^{(n)}, \ldots, \lambda_{-k_1}^{(n)}$, а в кольце $\rho_n \leqslant |z| \leqslant r_n$ ровно $k_2$ нулей, скажем, $\lambda_1^{(n)}, \ldots, \lambda_{k_2}^{(n)}$, причем $\lambda_i \neq \lambda_j$ при $i \neq j$.

4. Положим $P_{n,m}(z) = \dfrac{P_n(z)}{z - \lambda_m^{(n)}}$. Пусть

$$\lim_{n\to\infty} \frac{P_{n+1,\,i}(\lambda_i^{(n)})}{P_{n+1,\,i}(\lambda_i^{(n+1)})} = 1, \quad \sum_{n=1}^{\infty} |\beta_{ij}(n+1) - \beta_{ij}(n)| < \infty,$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} |\gamma_{ij}(n)| < \infty, \quad i \neq j;$$

$$\beta_{ij}(n) = \frac{P_{n+1,\,j}(\lambda_j^{(n)})}{\lambda_j^{(n)} P_{n+1,\,j}(\lambda_j^{(n)})}, \quad \gamma_{ij}(n) = \lambda_j(n)\,\beta_{ij}(n)\,\beta_{ji}(n).$$

Обозначим через $A$ матрицу

$$A = (\alpha_{ij})_1^{\infty}, \quad \alpha_{ij} = a_{i-j}^{(i)},$$

а через $\mathbf{Y} = \{y_1, y_2, \ldots\}$ — решение системы

$$A\mathbf{Y} = \mathbf{F}, \quad \mathbf{F} = \{f_1, f_2, \ldots\}, \quad f_n = 0, \quad n > n_1. \tag{5}$$

Относительно системы (5) мы предположим, кроме того, что она имеет решение для любой правой части указанного вида.

При выполнении перечисленных условий имеет место следующее утверждение.

Теорема 3. *Пусть* $\varepsilon > 0$ *сколь угодно мало. Любое решение системы* (5), *удовлетворяющее условию*

$$y_n = O((1-\varepsilon)^n R_1 \ldots R_n),$$

*имеет вид*

$y_n = C_{-1}y_{-1,n} + \ldots + C_{-k_1}y_{-k_1,n} + b_1 y_{1,n} + \ldots + b_{k_2} y_{k_2,n} + O((1+\varepsilon)^n \rho_1 \ldots \rho_n)$,

*где* $C_{-1}, \ldots, C_{-k_1}$ — *произвольные постоянные;* $b_1, \ldots, b_{k_2}$ — *постоянные, определяемые через* $F$; $y_{m,n} \sim \mu_m^{(1)}\mu_m^{(2)} \ldots \mu_m^{(n)}$, $\mu_m^{(n)} = \lambda_m^{(n)} \dfrac{P_{n+1,m}(\lambda_m^{(n)})}{P_{n+1,m}(\lambda_m^{(n+1)})}$.

Отметим еще континуальный аналог этой теоремы.

Рассмотрим интегральное уравнение

$$y(x) + \int_0^{\infty} K(x, x-t)\,y(t)\,dt = f(x), \quad x \geqslant 0, \tag{6}$$

ядро которого удовлетворяет следующим четырем условиям:

1. Существуют такие две функции $\rho(x)$ и $R(x)$, $\rho(x) < R(x)$, что интеграл, входящий в формулу

$$P(x,z) = 1 + \int_{-x}^{\infty} K(x,t)\,e^{-tz}dt,$$

сходится в полосе $\rho(x) \leqslant \operatorname{Re} z \leqslant R(x)$ и

$$\lim_{x\to\infty} \max_{\operatorname{Re} z=1} \left| \frac{d}{dx} \ln P\left(x, \frac{z}{R(x)}\right) \right| = \lim_{x\to\infty} \max_{\operatorname{Re} z=1} \left| \frac{d}{dx} \ln P\left(x, \frac{z}{\rho(x)}\right) \right| = 0.$$

2. Существует такая функция $r(x)$, $\rho(x) < r(x) < R(x)$, что $P(x, z) \neq 0$ при $\operatorname{Re} z = r(x)$ и

$$\operatorname*{изм}_{\operatorname{Re} z=r(x)} \arg P(x, z) = 0.$$

3. Для достаточно больших $x$ функция $P(x, z)$ имеет в полосе $r(x) \leqslant \operatorname{Re} z \leqslant R(x)$ ровно $k_1$ нулей, скажем, $\lambda_{-1}(x), \ldots, \lambda_{-k_1}(x)$, а в полосе $\rho(x) \leqslant \operatorname{Re} z \leqslant r(x)$ ровно $k_2$ нулей, скажем, $\lambda_1(x), \ldots, \lambda_{k_2}(x)$, причем $\lambda_i(x) \neq \lambda_j(x)$ при $i \neq j$.

4. Положим $P_m(x, z) = \frac{P(x,z)}{z - \lambda_m(x)}$. Пусть

$$\int_0^\infty |\beta'_{ij}(x)|\, dx < \infty, \quad \int_0^\infty |\gamma_{ij}(x)|\, dx < \infty, \quad i \neq j;$$

$$\beta_{ij}(x) = \frac{\lambda'_j(x)}{\lambda_j(x)} \frac{P'_{iz}(x, \lambda_j(x))}{P_i(x, \lambda_i(x))}, \quad \gamma_{ij}(x) = \lambda_j(x)\, \beta_{ij}(x)\, \beta_{ji}(x).$$

Кроме того, предположим, что $f(x)$ отлична от нуля лишь на конечном отрезке и что для любой такой $f(x)$ интегральное уравнение имеет решение.

При этих предположениях имеет место следующее утверждение.

Теорема 4. *Пусть* $\varepsilon > 0$ *сколь угодно мало. Любое решение уравнения* (6), *удовлетворяющее условию*

$$y(x) = O\left(\exp\left\{(1 - \varepsilon) \int_0^x R(t)\, dt\right\}\right),$$

*имеет вид*

$$y(x) = C_{-1} y_{-1}(x) + \ldots + C_{-k_1} y_{-k_1}(x) + b_1 y_1(x) + \ldots + b_{k_2} y_{k_2}(x) + O\left(\exp\left\{(1 + \varepsilon) \int_0^\infty \rho(t)\, dt\right\}\right),$$

*где* $C_{-1}, \ldots, C_{-k_1}$ — *произвольные постоянные;* $b_1, \ldots, b_{k_2}$ — *постоянные, которые определяются через* $f(x)$; $y_m(x) \sim \exp\left\{\int_0^x \mu_m(t)\, dt\right\}$, $\mu_m(x) = \lambda_m(x) - \lambda'_m(x) \frac{P'_{mz}(x, \lambda_m(x))}{P_m(x, \lambda_m(x))}$.

Поступило
15 III 1958

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*МАТЕМАТИКА*

Ю. И. ЖУРАВЛЕВ

# ОБ ОПТИМАЛЬНЫХ АЛГОРИТМАХ ВЫБОРА

*(Представлено академиком С. Л. Соболевым 24 III 1958)*

Пусть дана таблица, заполненная наборами символов некоторого алфавита. Это может быть или словарь, или таблица значений функции, или что-либо другое. Здесь возникает следующая задача: найти в данной таблице место, в котором записан некоторый набор. К этой задаче сводится задача поиска слова в словаре, задача нахождения значения функции по значению аргумента и т. п. Существует тривиальное решение поставленной задачи: нужно подряд просматривать наборы из таблицы и сравнивать последовательно с данным набором до тех пор, пока не произойдет совпадение. Такой алгоритм является малопроизводительным, т. е. требует много времени для своего выполнения. Это оправдано при однократной выборке и крайне нежелательно при многократных выборках. В последнем случае можно указать более рациональный способ поиска, основанный на предварительном изучении данной таблицы. Время, затраченное на изучение таблицы и составление алгоритма, вполне окупается при многократных выборках. С аналогичным процессом мы сталкиваемся при частом использовании некоторого словаря — мы постепенно накапливаем информацию о расположении слов и в результате этого ускоряем процесс поиска. Такого рода алгоритмы весьма ценны при решении задач на быстродействующих машинах, поскольку они повышают их производительность. В настоящей заметке точно формулируется задача о выборке из таблицы, дается ее решение для некоторого класса таблиц и показывается, что оно близко к оптимальному.

Мы будем рассматривать слова длины $n$, т. е. кортежи из $n$ символов, каждый из которых или 1 или 0, и матрицы $T_{n\varphi}$, состоящие из $n$ столбцов и $\varphi$ строк.

Матрицу $T_{n\varphi}$ назовем б е с п о в т о р н о й, если все ее строки различны. В дальнейшем мы будем рассматривать только бесповторные матрицы.

З а д а ч а U. Пусть дана матрица $T_{n\varphi}$. Для любого слова $s$, совпадающего с одной из строк матрицы $T_{n\varphi}$, найти номер той строки, с которой это слово совпадает.

Обозначим $i$-ю строку матрицы $T_{n\varphi}$ через $s_i$.

О п р е д е л е н и е. П о д м а т р и ц е й $T_{n\varphi'}$ матрицы $T_{n\varphi}$ называется матрица, которая получается, если зачеркнуть в $T_{n\varphi}$ некоторые строки. Строкам подматрицы присваивается тот же номер, какой соответствующая строка имела в $T_{n\varphi}$.

О п р е д е л е н и е. Подматрица $T_{n\varphi''}$ содержится в подматрице $T_{n\varphi'}$ (обозначение $T_{n\varphi''} \subseteq T_{n\varphi'}$), если каждая строка в $T_{n\varphi''}$ является одновременно строкой в $T_{n\varphi'}$ и номера ее в $T_{n\varphi''}$ и $T_{n\varphi'}$ совпадают.

Пусть $T_{n\varphi'}$ — произвольная подматрица матрицы $T_{n\varphi}$ и $s$ — слово такое, что $s \subseteq T_{n\varphi'}$. При решении задачи U мы будем пользоваться операторами $A_i(s, T_{n\varphi'})$ $(i = 0, 1, 2, \ldots, m)$, перерабатывающими пару $s, T_{n\varphi'}$ (здесь $s \subseteq \subseteq T_{n\varphi'} \subseteq T_{n\varphi}$) в подматрицу $T_{n\varphi''}$, такую, что $s \subseteq T_{n\varphi''} \subseteq T_{n\varphi'}$. Конечные последовательности $C_s = A_{j_1}, A_{j_2}, \ldots, A_{j_k}$, где $0 \leqslant j_1, j_2, \ldots j_k \leqslant m$, назовем о п е р а т о р н ы м и ц е п я м и. Цепь $C_s$ реализует слово $s$ в матрице

$T_{n\varphi}$, если $A_{j_1}(s, T_{n\varphi}) = T_{n\varphi_1}, \ldots, A_{j_2}(s, T_{n\varphi_1}) = T_{n\varphi_2}, \ldots, A_{j_k}(s, T_{n\varphi_{k-1}}) = T_{n\varphi_k} = s$, причем $0 \leqslant j_1, \ldots, j_k \leqslant m$.

Определение. Мы скажем, что над матрицей $T_{n\varphi}$ задан алгоритм для решения задачи U, если каждому слову $s \subseteq T_{n\varphi}$ поставлена в соответствие одна и только одна операторная цепь $C_s$, реализующая слово $s$.

Каждому выполнению оператора $A_{j_k}$ над произвольной подматрицей $T_{n\varphi'}$ припишем положительное число $p$, которое будем называть весом. Будем считать, что вес зависит как от оператора, так и от подматрицы $T_{n\varphi'}$, т. е. $p = p(A_{j_k}, T_{n\varphi'})$ $(j_k = 0, 1, 2, \ldots, m)$. Пусть над матрицей $T_{n\varphi} = T^0_{n\varphi}$ задан алгоритм $K$ для решения задачи U.

Выделим произвольную строку $s \subseteq T_{n\varphi}$ и соответствующую ей операторную цепь $C_s = A_{j_1}, A_{j_2}, \ldots, A_{j_k}$. Пусть $A_{j_1}(s, T^0_{n\varphi}) = T^1_{n\varphi}$, $A_{j_2}(s, T^1_{n\varphi}) = T^2_{n\varphi}, \ldots, A_{j_k}(s, T^{k-1}_{n\varphi}) = T^k_{n\varphi} = s$. Пусть $\sum_{m=1}^{k} p(A_{j_m}, T^{m-1}_{n\varphi}) = P_s(K)$.

Определение. Весом алгоритма $K$ над матрицей $T_{n\varphi}$ назовем $P_{T_{n\varphi}}(K) = \max\limits_{s \subseteq T_{n\varphi}} P_s(K)$.

Для описания алгоритма $K$ необходима определенная информация. Количество двоичных знаков, необходимых для записи этой информации, будем характеризовать понятием объем инструкции. Каждой паре $(A_j, T_{n\varphi'})$ поставим в соответствие положительное число $\beta(A_j, T_{n\varphi'})$. Выделим во всех операторных цепях алгоритма $K$ оператор $A_{j_k}$ и подматрицы $T_{n\varphi}$, $T_{n\varphi_2}, \ldots, T_{n\varphi_r}$, к которым он применяется. Одинаковые подматрицы выписываем один раз. Пусть $\beta(A_j) = \sum_{i=1}^{r} \beta(A_j, T_{n\varphi_i})$. Объемом инструкции алгоритма $K$ над матрицей $T_{n\varphi}$ назовем $\beta(K) = \sum_{j=0}^{m} \beta(A_j)$.

Определим систему операторов $A_0, A_1, \ldots, A_n$. Оператор $A_{j_1}$ $(j = 1, 2, \ldots, n)$ преобразует подматрицу $T_{n\varphi'}$ и слово $s \subseteq T_{n\varphi'}$ в подматрицу $T_{n\varphi''}$, $s \subseteq T_{n\varphi''} \subseteq T_{n\varphi'}$ следующим образом. Выделяется $j$-я буква $\alpha_j$ слова $s$. Она сравнивается со всеми элементами $a_{kj}$ подматрицы $T_{n\varphi'}$. Те строки, у которых $a_{kj} = \alpha_j$, и только они образуют подматрицу $T_{n\varphi''}$.

Числа $p(A_j, T_{n\varphi'})$ и $\beta(A_j, T_{n\varphi'})$ определим следующим образом: $p(A_j, T_{n\varphi'}) = p_1(\varphi')$, $j = 1, 2, \ldots, n$, где $p_1(x)$ — произвольная функция, удовлетворяющая условиям: 1) $p_1(x)$ определена при всех действительных неотрицательных значениях $x$; 2) $p_1(x) \geqslant 0$ при $x \geqslant 0$; 3) $p_1(x)$ не убывает при $x \geqslant 0$. Число $\beta(A_j, T_{n\varphi'}) = \log_2 n$, $j = 1, 2, \ldots, n$, $T_{n\varphi'} \subseteq T_{n\varphi}$.

Оператор $A_0$ определяется следующим образом: $A_0(s, T_{n\varphi'}) = s$ для любой подматрицы $T_{n\varphi'}$ и любого слова $s \subseteq T_{n\varphi'}$.

Определение. Расстоянием $\rho(s_i, s_j)$ между словами $s_i = \alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ и $s_j = \beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n$, $\alpha_i = \{0, 1\}$, $\beta_i = \{0, 1\}$, называется $\rho(s_i, s_j) = \sum_{i=1}^{n} |\alpha_i - \beta_i|$.

Пусть $s$ — произвольное слово длины $n$ и $s_1, s_2, \ldots, s_{\varphi'}$ — слова, совпадающие со строками подматрицы $T_{n\varphi'}$. Положим $\sum_{i=1}^{\varphi'} \rho(s, s_i) = \lambda_s$.

Назовем типом подматрицы $T_{n\varphi'}$ число $\theta = \min\limits_{s} \lambda_s$ (минимум берется по всем словам длины $n$). Введем вес и объем инструкции следующим образом: $p_2(A_0, T_{n\varphi'}) = p_2(\theta)$, где $\theta$ — тип подматрицы $T_{n\varphi'}$; $p_2(x)$ — произвольная функция, удовлетворяющая следующим условиям:

1) $p_2(x)$ определена при всех действительных неотрицательных значениях $x$; 2) $p_2(x) \geqslant 0$ при $x \geqslant 0$; 3) $p_2(x)$ не убывает при $x \geqslant 0$. Число $\beta(A_0, T_{n\varphi'}) = \theta \log_2 n + n$, где $\theta$ — тип подматрицы $T_{n\varphi'}$. Тип $\theta$ характеризует в некотором смысле уклонение от некоторого слова $s$. Для описания алгоритма достаточно задать это слово $s$, на что уйдет $n$ символов, и места, где слова подматрицы $T_{n\varphi'}$ отличаются от слова $s$; на это необходимо, вообще говоря, $\theta \log_2 n$ символов.

Пусть имеются функции $\varphi(x)$, $\theta(x)$, $\beta(x)$, $P(x)$. В дальнейшем мы будем считать, что $\varphi = \varphi(n)$, $\theta = \theta(n)$, $\beta(K) = \beta(n)$, $P_{T_{n\varphi}}(K) = P(n)$ удовлетворяет следующим условиям: 1) $\varphi(x) > 0$, $\theta(x) > 0$, $\beta(x) > 0$, $P(x) > 0$ при $x > 0$; 2) $\varphi(x)$ монотонно возрастает при $x \geqslant 0$; 3) $\lim\limits_{x \to \infty} \varphi(x) = \infty$.

Определение. Назовем алгоритм $K$ над матрицей регулярным, если его операторные цепи составлены из операторов $A_0, A_1, \ldots, A_n$ и объем инструкции $\beta(K)$ удовлетворяет условию: $\lim\limits_{n \to \infty} [\beta(K) : (n\varphi(n))] = 0$.

Теорема 1. *Для всякой бесповторной матрицы $T_{n\varphi}$ существует регулярный алгоритм.*

Пусть $\{K_R(T_{n\varphi})\}$ — множество регулярных алгоритмов над матрицей $T_{n\varphi}$ и $\{T_{n\varphi(n)}\}$ — множество бесповторных матриц $T_{n\varphi(n)}$. Введем функцию $\mathcal{P}(n) = \max\limits_{T_{n\varphi} \in \{T_{n\varphi}\}} \{\min\limits_{K_R \in \{K_R(T_{n\varphi})\}} P_{T_{n\varphi}}(K)\}$.

Мы будем изучать поведение функции $\mathcal{P}(n)$ при $n \to \infty$.

Рассмотрим произвольные функции $\chi(x)$ и $\psi(x)$, определенные при всех действительных $x \geqslant 0$ и удовлетворяющие следующим условиям:

1) $\lim\limits_{x \to \infty} \chi(x) = \infty$;

2) $\lim\limits_{x \to 0} [\chi(x) \log_2 x : \psi(x)] = 0$;

3) $\lim\limits_{x \to \infty} (\psi(x) : \varphi(x)) = 0$.

Теорема 2. *Для произвольных функций $\chi(x)$ и $\psi(x)$, удовлетворяющих условиям* 1) — 3), *имеет место неравенство*

$$\mathcal{P}(n) < \frac{1}{\chi(n)} \int_0^{\varphi(n)+\chi(n)} p_1(x)\,dx + \max\left\{ \int_0^{\psi(n)+1} p_1(x)\,dx,\ p_2(n\chi(n)) \right\}.$$

Пусть выполнены также следующие условия:

4) для всякой функции $\chi(x)$ такой, что $\lim\limits_{x \to \infty} (\chi(x) : \varphi(x)) = 0$, выполнено соотношение

$$\lim_{x \to \infty} \left[ \int_{\varphi(x)}^{\varphi(x)+\chi(x)} p_1(x)\,dx : \int_0^{\varphi(x)} p_1(x)\,dx \right] = 0;$$

5) $p_2(\theta) = p_3(n)\dfrac{\theta}{n}$, где $p_3(x)$ определена и положительна при всех действительных $x \geqslant 0$.

Рассмотрим функцию $\chi_1(x) = \left( \dfrac{\int_0^{\varphi(x)} p_1(x)dx}{p_3(x)} \right)^{1/2}$.

Будем считать, что существует функция $\psi(x)$ такая, что $\chi_1(x)$ и $\psi(x)$ удовлетворяют условиям 1) — 3) и

6) $\int_0^{\psi+1} p_1(x)\,dx \leqslant \left[ \int_0^{\varphi(x)} p_1(x)\,dx \cdot p_3(n) \right]^{1/2}$.

Теорема 3. *Если условия* 4) — 6) *выполнены, то*

$$\mathcal{P}(n) < 2\left[ \int_0^{\varphi(n)} p_1(x)\,dx \cdot p_3(n) \right]^{1/2} (1+\varepsilon), \quad \varepsilon \to 0 \quad \text{при } n \to \infty.$$

Следствие. Если $p_1(\varphi') = \varphi'$, $p_2(0) = 0$ и $n^{1/2-\eta} \leqslant \psi \leqslant n^{3/2+\eta}$ $(0 < \eta < 1/2)$, то

$$\mathscr{P}(n) < \sqrt{2n}\varphi(n)(1+\varepsilon'), \quad \varepsilon' \to 0 \quad \text{при } n \to \infty.$$

Если к условиям 4) — 6) прибавить условие:

7) $\varphi(x) \leqslant Cx$,

то имеет место:

Теорема 4.

$$\mathscr{P}(n) > \left[\int_0^{\varphi(n)} p_1(x)\,dx \cdot p_3(n)\right]^{1/2} (1-\varepsilon''), \quad \varepsilon'' \to 0 \quad \textit{при} \quad n \to \infty.$$

Введем функцию $\mathscr{P}_{T_{n\varphi}}(n) = \min\limits_{K_R \in \{K_R(T_{n\varphi})\}} \mathscr{P}_{T_{n\varphi}}(K_R)$. Пусть $f_1(n, \varphi(n))$ — число всех бесповторных матриц $T_{n\varphi(n)}$ и $f_2(n, \varphi(n))$ — число всех бесповторных матриц $T_{n\varphi}$, для которых $\mathscr{P}_{T_{n\varphi}}(n) > 2p_1(\varphi)\log_2\varphi\,(1+\varepsilon_1)$, $\varepsilon_1 \to 0$ при $n \to \infty$ и $\varepsilon_1 2p(\varphi)\log_2\varphi \to \infty$ при $n \to \infty$.

Теорема 5. *Если* $\lim\limits_{n\to\infty} \frac{\varphi(n)}{n/2} = 0$, *то* $\lim\limits_{n\to\infty} \frac{f_2(n,\varphi(n))}{f_1(n,\varphi(n))} = 0$.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
17 III 1958

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*МАТЕМАТИКА*

И. И. ИБРАГИМОВ

# ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ В КЛАССЕ ТРИГОНОМЕТРИЧЕСКИХ ПОЛИНОМОВ

*(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 17 III 1958)*

Многие задачи теории приближения периодических функций посредством тригонометрических полиномов связаны экстремальными свойствами этих полиномов.

Произвольный тригонометрический полином порядка $(n_1, n_2, \ldots, n_k)$ имеет вид

$$T_{n_1,\ldots,n_k}(x_1,x_2,\ldots,x_k)=\sum_{\nu_1=-n_1}^{n_1}\cdots\sum_{\nu_k=-n_k}^{n_k}C_{\nu_1,\ldots,\nu_k}e^{i n_1 x_1+i n_2 x_2+\ldots+i n_k x_k}.$$

Введем обозначения:

$$\|T_{n_1,\ldots,n_k}\|_p=\left(\int_0^{2\pi}\cdots\int_0^{2\pi}|T_{n_1,\ldots,n_k}(t_1,\ldots,t_k)|^p\,dt_1\ldots dt_k\right)^{1/p},$$

где $p\geqslant 1$ — произвольное число.

Среди многочисленных исследований в классе тригонометрических полиномов отметим известное неравенство С. Н. Бернштейна ((1), стр. 26) и его обобщение, полученное Н. К. Бари (3) в пространстве $L_p(a,b)$, где $0<a<b<2\pi$. Замечательное неравенство получено С. М. Никольским (1) для тригонометрических полиномов многих переменных:

$$\|T_{n_1,\ldots,n_k}\|_{p'}\leqslant 2^k\left(\prod_{j=1}^{k}n_j\right)^{1/p-1/p'}\|T_{n_1,\ldots,n_k}\|_p\quad(1\leqslant p\leqslant p'). \tag{1}$$

В этом направлении ряд общих задач впервые рассматривался С. Н. Бернштейном (см., например, (1), стр. 97 — 100; (2), стр. 426 — 432 и 605 — 606).

Мы полагаем, что функция $K(x_1,x_2,\ldots,x_k)$ является интегрируемой внутри $k$-мерного куба $(G_k)=(0\leqslant x_j\leqslant 2\pi,\ 1\leqslant j\leqslant k)$, и рассматриваем функционал

$$J_k(T_{n_1,\ldots,n_k})=\frac{1}{(2\pi)^k}\int_0^{2\pi}\cdots\int_0^{2\pi}T_{n_1,\ldots,n_k}(t_1,\ldots,t_k)\,K(t_1,\ldots,t_k)\,dt_1\ldots dt_k.$$

Относительно этого функционала имеет место следующее предложение.

Теорема 1. *Если $T_{n_1,\ldots,n_k}(x_1,\ldots,x_k)$ — произвольный тригонометрический полином порядка $(n_1,n_2,\ldots,n_k)$ и если $K(x_1,\ldots,x_k)$ — интегрируемая функция внутри $k$-мерного куба $(G_k)=(0\leqslant x_j\leqslant 2\pi,\ 1\leqslant j\leqslant k)$ с коэффициентами Фурье $b_{\nu_1,\nu_2,\ldots,\nu_k}$ $(\nu_j=0,\pm 1,\ldots;\ 1\leqslant j\leqslant k)$, то для функционала $J_k(T_{n_1,\ldots,n_k})$ имеет место неравенство:*

$$|J_k(T_{n_1,\ldots,n_k})| \leqslant (2\pi)^{-k/p} \|T_{n_1,\ldots,n_k}\|_p \left(\sum_{-n_1}^{n_1} \cdots \sum_{-n_k}^{n_k} |b_{\nu_1,\ldots,\nu_k}|^p\right)^{1/p}$$

*при любом $p$, удовлетворяющем условию $1 \leqslant p \leqslant 2$.*

Отметим несколько следствий из теоремы 1 при конкретно заданной $K(x_1, \ldots, x_k)$.

1. Для произвольного тригонометрического полинома $T_{n_1,\ldots,n_k}(x_1, \ldots, x_k)$ имеет место неравенство

$$\max_{\substack{0 \leqslant x_j \leqslant 2\pi \\ (1 \leqslant j \leqslant k)}} |T_{n_1,\ldots,n_k}(x_1, \ldots, x_k)| \leqslant \prod_{j=1}^{k} \left(\frac{2n_j+1}{2\pi}\right)^{1/p} \|T_{n_1,\ldots,n_k}\|_p.$$

2. Для производных тригонометрического полинома $T_{n_1,\ldots,n_k}(x_1, \ldots, x_k)$ при $1 \leqslant p \leqslant 2$ имеем:

$$\max_{\substack{0 \leqslant x_j \leqslant 2\pi \\ (1 \leqslant j \leqslant k)}} \left| \frac{\partial^{m_1+\ldots+m_k} T_{n_1,\ldots,n_k}}{\partial x_1^{m_1} \ldots \partial x_k^{m_k}} \right| \leqslant \pi^{-k/p} \prod_{j=1}^{k} \frac{n_j^{m_j+1/p}}{(pm_j+1)^{1/p}} \cdot \|T_{n_1,\ldots,n_k}\|_p (1 + O(1)).$$

3. Пусть даны вещественные или комплексные числа $\lambda_{s_1,\ldots,s_k}$ ($s_j = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm n_j$; $1 \leqslant j \leqslant k$) и тригонометрический полином $T_{n_1,\ldots,n_k}(x_1, \ldots, x_k)$ с коэффициентами $C_{\nu_1,\ldots,\nu_k}$ ($\nu_j = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm n_j$; $1 \leqslant j \leqslant k$). Тогда для тригонометрической суммы

$$f_\lambda(x_1, \ldots, x_k) = \sum_{s_1=-n_1}^{n_1} \cdots \sum_{s_k=-n_k}^{n_k} \lambda_{s_1,\ldots,s_k} C_{s_1,\ldots,s_k} e^{i(s_1x_1+\ldots+s_kx_k)}$$

при $1 \leqslant p \leqslant 2$ имеет место неравенство

$$\max_{\substack{0 \leqslant x_j \leqslant 2\pi \\ (1 \leqslant j \leqslant k)}} |f_\lambda(x_1, \ldots, x_k)| \leqslant (2\pi)^{-k/p} \|T_{n_1,\ldots,n_k}\|_p \left(\sum_{-n_k}^{n_k} \cdots \sum_{-n_1}^{n_1} |\lambda_{s_1,\ldots,s_k}|^p\right)^{1/p}.$$

4. Если полином $\widetilde{T}(x)$ является сопряженным с полиномом $T(x)$, то при $1 \leqslant p \leqslant 2$ имеем

$$\max_{0 \leqslant x \leqslant 2\pi} |\widetilde{T}(x)| \leqslant 2\left(\frac{n}{2\pi}\right)^{1/p} \|T\|_p,$$

$$\max_{0 \leqslant x \leqslant 2\pi} |\widetilde{T}'(x)| \leqslant 2\left(\frac{n}{2\pi(p+1)}\right)^{1/p} n \|T\|_p (1 + o(1)).$$

Теорема 2. *Если $1 \leqslant p \leqslant 2$, $p' \geqslant p$, то для произвольного тригонометрического полинома $T_{n_1,\ldots,n_k}(x_1, \ldots, x_k)$ имеет место неравенство*

$$\|T_{n_1,\ldots,n_k}\|_{p'} \leqslant \left(\prod_{j=1}^{k} \frac{2n_j+1}{2\pi}\right)^{1/p-1/p'} \|T_{n_1,\ldots,n_k}\|_p. \qquad (2)$$

Заметим, что неравенство (2) уточняет неравенство С. М. Никольского (1).

Подобные утверждения имеют место для алгебраических многочленов вида

$$Q(x_1, \ldots, x_k) = \sum_{\nu_1=0}^{n_1} \cdots \sum_{\nu_k=0}^{n_k} a_{\nu_1,\ldots,\nu_k} x_1^{\nu_1} \ldots x_k^{\nu_k}.$$

Теорема 3. *Для алгебраического многочлена $Q(x_1, \ldots, x_k)$ в $k$-мерном кубе $(W_k) = (a \leqslant x_j \leqslant b,\ 1 \leqslant j \leqslant k)$ при $1 \leqslant p \leqslant 2$ имеют места неравенства*

$$\max_{\substack{a\leqslant x_j\leqslant b\\(1\leqslant j\leqslant k)}}\left|\frac{\partial Q(x_1,\ldots,x_k)}{\partial x_j}\right|\leqslant\left(\frac{2}{\pi}\right)^{k/p}\frac{n_j^{1+1/p}}{\sqrt{(x_j-a)(b-x_j)}}\left(\prod_{\substack{l=1\\l\neq j}}^{k}n_l^{1/p}\right)L_{k,p}(Q),$$

$$\max_{\substack{a\leqslant x_j\leqslant b\\(1\leqslant j\leqslant k)}}|Q(x_1,x_2,\ldots,x_k)|\leqslant\prod_{j=1}^{k}\left(\frac{2n_j+1}{\pi}\right)^{1/p}L_{k,p}(Q),$$

где

$$L_{k,p}(Q)=\left(\int_a^b\cdots\int_a^b|Q(x_1,\ldots,x_k)|^p\,\frac{dx_1\,dx_2\ldots dx_k}{\prod_{j=1}^{k}(x_j-a)(b-x_j)}\right)^{1/p}.$$

Институт физики и математики
Академии наук АзербССР

Поступило
17 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Н. Бернштейн, Собр. соч., **1**, Изд. АН СССР, 1952. [2] С. Н. Бернштейн, Собр. соч., **2**, Изд. АН СССР, 1954. [3] Н. К. Бари, Изв. АН СССР, сер. матем., **18**, № 2, 159 (1954). [4] С. М. Никольский, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова, **38** (1951).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*МАТЕМАТИКА*

Л. Н. КОТОВА

# ЛИНЕАРИЗОВАННАЯ ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ ЧИСЛЕННОГО ИНТЕГРИРОВАНИЯ СИСТЕМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ОСНОВНОЙ ЗАДАЧИ ВНЕШНЕЙ БАЛЛИСТИКИ

*(Представлено академиком В. И. Смирновым 10 III 1958)*

Введем необходимые обозначения и определения. Если $\varphi$ — вектор с компонентами $\varphi^1, \varphi^2, \ldots, \varphi^n$, то $\|\varphi\| = \max\limits_{1\leqslant i\leqslant n} |\varphi^i|$. Если $A = (a_{ik})_1^n$ — квадратная матрица порядка $n$, то $\{A\}_{ik} = a_{ik}$, $\|A\| = \max\limits_{1\leqslant i\leqslant n} \sum\limits_{k=1}^{n} |a_{ik}|$. Обозначим $d\varphi/dt = \dot{\varphi}$. Пусть дана система дифференциальных уравнений $\dot{\varphi} = A\varphi$, где $A = (a_{ik}(t))_1^n$, причем $a_{ik}(t)$ — непрерывные функции для $t_0 \leqslant t \leqslant T$. Матрица $X(t)$, столбцами которой являются $n$ линейно независимых решений системы $\dot{\varphi} = A\varphi$, причем $X(t_0) = E$, называется матрицантом матрицы $A$ и обозначается символом $\underset{t_0}{\overset{t}{\Omega}}$ (1). В работе используется линеаризованная оценка погрешности численного интегрирования, полученная С. М. Лозинским *. Для краткости дадим оценку для экстраполяционного метода Адамса, хотя она применима и для его интерполяционного метода.

Пусть решение задачи

$$\dot{\varphi} = f(t, \varphi), \qquad \varphi(t_0) \text{ дано}, \tag{1}$$

находится методом численного интегрирования в интервале $[0, T]$ и применяется экстраполяционная формула Адамса порядка $r$ (будем говорить — применяется метод $A_r$):

$$\varphi_{k+1} = \varphi_k + [h(f_k + \alpha_1 \Delta f_{k-1} + \alpha_2 \Delta^2 f_{k-2} + \ldots + \alpha_r \Delta^r f_{k-r})]_{\text{окр}},$$

где $k = r, r+1, \ldots, N-1$; $f_k = f(t_k, \varphi_k)$; $t_\nu = t_0 + \nu h$; $\nu$ — целое; $t_0 + Nh \leqslant T$; $h$ — шаг метода (2). Векторы $\varphi_k$ при $k = 0, 1, 2, \ldots, r$ должны быть заданы. Символ $[h(\ldots)]_{\text{окр}}$ означает вектор, полученный в результате округления каждой компоненты вектора $h(\ldots)$. Пусть вектор $\varphi_k$ — результат численного интегрирования (1) при $t = t_k$, а $\varphi(k_k)$ — значение решения (1) при $t = t_k$, и пусть $\Delta(t_k) = \varphi_k - \varphi(t_k)$. Тогда линеаризованная теория погрешности С. М. Лозинского дает следующую оценку для $\|\Delta(t_k)\|$:

$$\|\Delta(t_k)\| \leqslant \left\| \underset{t_0}{\overset{t_k}{\Omega}} J \right\| \varepsilon_0 + \alpha_{r+1} h^{r+1} \int_{t_0}^{t_k} \left| \underset{\xi}{\overset{t_k}{\Omega}} J \right| \|\varphi^{(r+2)}(\xi)\| d\xi + \frac{\rho}{h} \int_{t_0}^{t_k} \left\| \underset{\xi}{\overset{t_k}{\Omega}} J \right\| d\xi, \tag{2}$$

где $\varepsilon_0$ — число такое, что $\|\varphi_k - \varphi(t_k)\| \leqslant \varepsilon_0$ при $k = 0, 1, \ldots, r$; $\rho$ — число такое, что $\|h(\ldots) - [h(\ldots)]_{\text{окр}}\| \leqslant \rho$; матрица $J = J(t)$ — матрица Якоби

* Не опубликовано. Приводим эту оценку с разрешения С. М. Лозинского.

для $f(t, \varphi)$ на решении (1), т. е. $J(t)$ определяется формулами $\{J(t)\}_{\mu\nu} = \frac{\partial f^{\mu}[t, \varphi(t)]}{\partial \varphi^{\nu}}$, где $\varphi(t)$ — точное решение задачи (1).

Во внешней баллистике рассматривается система дифференциальных уравнений, характеризующая движение центра массы артиллерийского снаряда под действием силы тяжести и силы сопротивления воздуха. Интегрирование этой системы и называется основной задачей внешней баллистики (см. [3], стр. 8). Для интегрирования системы в конечном виде метода еще не найдено, поэтому производится ее численное интегрирование. Для оценки погрешности численного интегрирования этой системы мы и применим формулу (2). Если за аргумент взять время $t$, то система примет вид (см. [3] стр. 90):

$$\dot{u} = -cG(v)H(y)u; \quad \dot{w} = -cG(v)H(y)w - g; \quad \dot{x} = u; \quad \dot{y} = w, \quad (3),$$

где $v = \sqrt{u^2 + w^2}$; $c = \text{const} > 0$; $H(y)$ и $G(v)$ — заданные функции, причем $x, y$ измеряются в метрах, $u, w$ — в м/сек.

Для $H(y)$ имеются таблицы и много эмпирических формул; в настоящей работе используется показательная формула Эберлинга $H(y) = e^{-\alpha y}$, где $\alpha = 1{,}059 \cdot 10^{-4}$ [3]. Функция $G(v) = F(v)/v$, где $F(v)$ называется функцией сопротивления воздуха.

При вычислении траекторий применяются различные законы сопротивления воздуха. В основном применяются «закон Сиаччи» и «закон 1943 года», причем для закона Сиаччи имеются таблицы и аналитическое выражение, правда, очень громоздкое [4]; для закона 1943 года есть аналитическое выражение лишь для $v \leqslant 256$ и $v \geqslant 1410$, т. е., по существу, закон 1943 года задан таблично. Таким образом, правые части (3) заданы таблично, поэтому о строгой оценке погрешности численного интегрирования (3) говорить нельзя (так как, в сущности, нет самой системы дифференциальных уравнений) и применяется линеаризованная оценка погрешности (2). Во внешней баллистике вводится элемент траектории $\theta$, связанный с $u, w$ формулами $u = v\cos\theta$, $w = v\sin\theta$, причем $-\pi/2 < \theta_c \leqslant \theta \leqslant \theta_0 < \pi/2$, где $\theta_0$ — угол бросания снаряда, $\theta_c$ — угол падения. Условимся под символами $u, w, x, y, v, \theta$ понимать просто совокупность координат, а под символами $u(t)$, $w(t)$, $x(t)$, $y(t)$, $v(t)$, $\theta(t)$ — совокупность тех же координат на решении. Пусть $J = J(t)$ — матрица Якоби для правых частей системы (3) на решении системы (3), удовлетворяющем начальным условиям

$$u(0) = u_0, \quad w(0) = w_0, \quad x(0) = 0, \quad y(0) = 0; \qquad (4)$$

тогда справедлива следующая теорема.

Теорема 1. *Пусть*:

1) $\varphi(t)$ — *решение системы* (3), *удовлетворяющее условиям* (4) *и существующее на* $[0, T]$;

2) $G(v)$ — *положительная, возрастающая функция, имеющая непрерывные производные до* $(r+1)$*-го порядка включительно*;

3) $H(y) = e^{-\alpha y}$, $\alpha = \text{const} > 0$;

4) $L(\tau) = \sqrt{2(1 + T - \tau)}$ *при* $0 \leqslant \tau \leqslant T$;

5) *числа* $T_1 \geqslant 0$ *и* $T_2 \leqslant T$ *определяются следующим образом*: $T_1 = 0$, *если* $\theta_0 \leqslant \pi/4$; $T_1 = T$, *если* $\theta(T) \geqslant \pi/4$; $T_1$ *определяется из условия* $\theta(T_1) = \pi/4$, *если* $\theta_0 > \pi/4$ *и* $\theta(T) < \pi/4$; $T_2 = T$, *если* $\theta(T) \geqslant -\pi/4$; $T_2$ *определяется из условия* $\theta(T_2) = -\pi/4$, *если* $\theta(T) < -\pi/4$;

6) $\Phi_1(\xi) = \alpha\sqrt{2}\left\{(1 + T - \xi)w(\xi) - (1 + T - T_1)w(T_1) - y(T_1) + y(\xi) - g(T_1 - \xi)\left(1 + T - \frac{T_1 + \xi}{2}\right)\right\}$ *при* $0 \leqslant \xi \leqslant T_1$; $\Phi_2(\xi) = \alpha\sqrt{2}\{(1 + T - \xi) \times u(\xi) - (1 + T - T_2)u(T_2) - x(T_2) + x(\xi)\}$ *при* $T_1 \leqslant \xi \leqslant T_2$; $\Phi_3(\xi) = \alpha\sqrt{2}\{w(T) - (1 + T - \xi)w(\xi) + y(T) - y(\xi) + {}^1/_2 g[(1 + T - \xi)^2 - 1]\}$ *при* $T_2 \leqslant \xi \leqslant T$.

*Тогда*

$$\| \overset{T}{\underset{0}{\Omega}} J \| \leqslant L(0) \exp[\Phi_1(0) + \Phi_2(T_1) + \Phi_3(T_2)], \tag{5}$$

$$\int_0^T \| \overset{T}{\underset{\xi}{\Omega}} J \| \| \varphi^{(r+2)}(\xi) \| d\xi \leqslant$$

$$\leqslant \exp[\Phi_2(T_1) + \Phi_3(T_2)] \int_0^{T_1} L(\xi) \exp[\Phi_1(\xi)] \| \varphi^{(r+2)}(\xi) \| d\xi +$$

$$+ \exp[\Phi_3(T_2)] \int_{T_1}^{T_2} L(\xi) \exp[\Phi_2(\xi)] \| \varphi^{(r+2)}(\xi) \| d\xi +$$

$$+ \int_{T_2}^{T} L(\xi) \exp[\Phi_3(\xi)] \| \varphi^{(r+2)}(\xi) \| d\xi. \tag{6}$$

Замечание 1. Можно показать, что формула (6) останется верной после замены $\| \varphi^{(r+2)}(\xi) \|$ на единицу. Результат такой замены даст оценку для $\int_0^T \| \overset{T}{\underset{\xi}{\Omega}} J \| d\xi$.

Замечание 2. При любом, удовлетворяющем условию 2), аналитическом законе сопротивления воздуха $G(v)$ теорема 1 в соединении с формулой (2) дает для этого закона сопротивления линеаризованную оценку погрешности численного интегрирования (3) методом $A_r$ с шагом $h$. Так как, однако, аналитические выражения для функций $u(t)$, $w(t)$, $x(t)$, $y(t)$ нам неизвестны, то в рассматриваемой ситуации будем применять теорему 1, пользуясь приближенными выражениями этих функций, полученными из самого численного интегрирования системы (3) на интервале $[0, T]$, т. е. будем применять теорему 1 для апостериорной оценки погрешности численного интегрирования.

Замечание 3. Можно показать, что функции $\Phi_i(\xi)$ суть функции убывающие; поэтому можно оценивать интегралы, входящие в (6), без применения формул квадратур, например следующим способом:

$$\int_0^{T_1} L(\xi) e^{\Phi_1(\xi)} \| \varphi^{(r+2)}(\xi) \| d\xi \leqslant \sum_{i=0}^{n-1} \max_{t_i \leqslant t \leqslant t_{i+1}} \| \varphi^{(r+2)}(t) \| \exp[\Phi_1(t_i)] \int_{t_i}^{t_{i+1}} L(\xi) d\xi,$$

где $0 = t_0 < t_1 < \ldots < t_n = T_1$.

Замечание 4. Положив в формуле (2) $t_0 = 0$, $t_k = T$, получим формулу для оценки $\| \Delta(T) \|$.

Закон сопротивления воздуха 1943 года (будем обозначать $G_{43}(v)$) задан таблично с шагом $\Delta v = 1$ ([4]). Используя четыре точки, взятые из баллистических таблиц для $F_{43}(v)$, получим,

$$G(v) = a_3 v^2 - a_2 v + a_1 - \frac{a_0}{v}, \tag{7}$$

где $a_3 = 6{,}396 \cdot 10^{-8}$, $a_2 = 0{,}6325 \cdot 10^{-4}$, $a_1 = 0{,}1548$, $a_0 = 26{,}63$.

Результаты вычислений показывают, что $G(v) = G_{43}(v)$ с точностью до 0,6% для $400 \leqslant v \leqslant 1480$, причем для $670 \leqslant v \leqslant 1380$ имеем $G(v) = G_{43}(v)$ с точностью до единицы четвертого (и последнего) табличного знака $G_{43}(v)$.

С помощью формулы (7) сделано следующее:

1) Для закона 1943 года получена улучшенная оценка для $\| \overset{T}{\underset{0}{\Omega}} J \|$ и $\int_0^T \| \overset{T}{\underset{\xi}{\Omega}} J \| \| \varphi^{(r+2)}(\xi) \| d\xi$. Эти оценки могут быть формально получены из тео-

ремы 1 путем замены $L(\tau)$ на $1+T-\tau$ и выбрасывания множителя $\sqrt{2}$ всюду, где он встречается.

2) Получены оценки для $\|\varphi^{(r+2)}(t)\|$.

3) Определена ошибка начальных ординат, вычисляемых, как это делается во внешней баллистике, методом последовательных сближений (см. [3], стр. 170) путем сравнения их с ординатами, вычисленными с помощью ряда Тейлора. Отметим, что теорема 1 справедлива для любого баллистического закона $G(v)$ и для любых начальных условий, а улучшенная оценка получена для закона 1943 года и для таких решений системы (3), на которых $360 \leqslant v(t) < \infty$. Приведем результаты рассмотренных примеров. При решении примеров использовались формулы (2), (5), (6) и оценка $\|\varphi^{(r+2)}(t)\|$, полученная с помощью формулы (7). Пусть $\theta_0 = 50°$, $v_0 = 1000$ м/сек, $c = 0{,}2$. Обозначим через $T_в$ момент подъема снаряда на наибольшую высоту, а через $T$ — момент падения его на землю и будем рассматривать решение в интервале $[0, T]$. Если произвести численное интегрирование методом $A_3$ при $\varepsilon_0 = 0{,}01$, $h = 0{,}5$, $\rho = 5 \cdot 10^{-4}$, то $\|\Delta(T)\| \leqslant 90$, $\|\Delta(T_в)\| \leqslant 9$. Так как $x(T) \doteq 59\,000$ м, $x(T_в) \doteq 30\,000$ м, $y(T_в) \doteq 20\,000$ м, а $B_д(T) \doteq 200$ м, $B_д(T_в) \doteq 100$ м, $B_в(T_в) \doteq 80$ м, где $B_д(t)$, $B_в(t)$ суть срединные отклонения соответственно по дальности и высоте в момент $t$ ([5]), то оценку можно считать удовлетворительной. Если же численное интегрирование проводить методом $A_4$ при $\varepsilon_0 = 0{,}001$ $h = 0{,}5$, $\rho = 10^{-4}$, то $\|\Delta(T)\| \leqslant 15$, $\|\Delta(T_в)\| \leqslant 1{,}5$.

Выражаю благодарность С. М. Лозинскому за оказанную помощь.

Поступило
20 II 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ф. Р. Гантмахер, Теория матриц, М., 1954, стр. 380. [2] А. Н. Крылов, Лекции о приближенных вычислениях, М.—Л., 1950, стр. 302. [3] Д. А. Вентцель, Я. М. Шапиро, Внешняя балластика, ч. 1, М.—Л., 1939. [4] Я. М. Шапиро, Внешняя баллистика, М., 1946, стр. 46—48, 310—316. [5] Г. И. Блинов, Теория стрельбы наземной артиллерии, ч. 1, М., 1948, стр. 14.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*МАТЕМАТИКА*

В. А. ПЛИСС

# О ПРОБЛЕМЕ АЙЗЕРМАНА ДЛЯ СЛУЧАЯ СИСТЕМЫ ТРЕХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

*(Представлено академиком В. И. Смирновым 21 III 1958)*

Рассмотрим систему трех дифференциальных уравнений типа Айзермана ([1])

$$\begin{aligned} dx/dt &= f_1(x) + a_{12}y + a_{13}z, \\ dy/dt &= a_{21}x + a_{22}y + a_{23}z, \\ dz/dt &= a_{31}x + a_{32}y + a_{33}z. \end{aligned} \tag{1}$$

Система эта линейным преобразованием искомых переменных и функции $f_1(x)$ приводится к виду

$$dx/dt = y + f(x), \quad dy/dt = z + ax + bf(x), \quad dz/dt = cx + df(x). \tag{2}$$

Относительно функции $f(x)$ будем предполагать, что она удовлетворяет условию единственности решений системы (2) и обобщенным условиям Гурвица:

$$\begin{gathered} f(0) = 0, \quad f(x)/x < 0, \quad d(f(x)/x) + c < 0, \\ bf^2(x)/x^2 + (a+d)f(x)/x + c > 0 \quad \text{при } x \neq 0. \end{gathered} \tag{3}$$

В настоящей работе на параметры $a$, $b$, $c$ и $d$ системы (2) налагаются условия, необходимые и достаточные для того, чтобы нулевое решение этой системы было устойчиво в целом при любых нелинейностях $f(x)$, удовлетворяющих обобщенным условиям Гурвица (3). В случаях, когда параметры системы (2) не удовлетворяют этим условиям, указываются такие нелинейности $f(x)$, подчиненные условиям (3), что нулевое решение системы (2) не оказывается устойчивым в целом. Случай $b = 0$ с этой точки зрения исчерпывающим образом изучен в ([5]), поэтому в дальнейшем будем предполагать, что $b \neq 0$.

Положим

$$A = \frac{-(a+d) - \sqrt{(a+d)^2 - 4bc}}{2b}, \quad B = \frac{-(a+d) + \sqrt{(a+d)^2 - 4bc}}{2b}.$$

Рассмотрим сначала случаи, когда выполнены неравенства

$$b > 0, \quad d > 0, \quad (a+d)^2 - 4bc < 0 \tag{4}$$

или

$$b > 0, \quad d > 0, \quad (a+d)^2 - 4bc \geqslant 0, \quad -c/d < \min\{A, 0\}. \tag{5}$$

В обоих этих случаях обобщенные условия Гурвица (3), как легко проверить, сводятся к неравенству

$$f(x)/x < -c/d \tag{6}$$

и несложными преобразованиями переменных и функции $f(x)$ система (2) сводится к системе так называемого непрямого регулирования, полностью изученной в работе ([3]).

В настоящей работе получен следующий результат: в случаях, когда выполнены неравенства (4) или (5), нулевое решение системы (2) устойчиво в целом при любой нелинейности $f(x)$, удовлетворяющей условию (6).

Обратимся к случаю, когда выполняются соотношения

$$b>0, \quad d>0, \quad (a+d)^2-4bc\geqslant 0, \quad A=-c/d=0. \tag{7}$$

В этом случае обобщенное условие Гурвица записывается в виде $f(x)/x<0$. (Случай этот подробно изучен А. П. Тузовым ([4]).)

Используя результаты настоящей работы, легко доказать, что если выполнены соотношения (7), то нулевое решение системы (2) устойчиво в целом при любой $f(x)$, удовлетворяющей условию $f(x)/x<0$.

Предположим, далее, что выполнены соотношения

$$b>0, \quad d>0, \quad (a+d)^2-4bc\geqslant 0, \quad A=-c/d<0. \tag{8}$$

Этот случай исследован в работе ([6]), где показано, что нулевое решение системы (2) оказывается устойчивым в целом не при всякой $f(x)$, удовлетворяющей обобщенному условию Гурвица $f(x)/x<A$.

Рассмотрим теперь случай, когда выполняются неравенства

$$b<0, \quad d>0, \quad B<-c/d\leqslant \min\{A,-c/d\}. \tag{9}$$

В этом случае условия (3) принимают вид

$$B<f(x)/x<-c/d. \tag{10}$$

Теорема 1. *Если выполнены неравенства* (9), *то нулевое решение системы* (2) *устойчиво в целом при любой* $f(x)$, *подчиненной условию* (10).

При доказательстве этой и всех последующих теорем об устойчивости движения в целом используется функция Ляпунова вида «интеграл от нелинейности плюс квадратичная форма координат фазового пространства» ([5]) и общая теорема, сформулированная в ([7]).

Переходим к случаю, когда выполняются неравенства

$$b<0, \quad d>0, \quad A<\min\{0,-c/d\}. \tag{11}$$

Условия Гурвица (3) в этом случае принимают вид

$$B<f(x)/x<A. \tag{12}$$

Как показывает следующая теорема, в этом случае нулевое решение системы (2) оказывается устойчивым в целом не при всяких $f(x)$, удовлетворяющих неравенствам (12).

Теорема 2. *Пусть выполнены неравенства* (11) *и условия*

$$Bx<f(x)\leqslant hx \qquad \text{при } 0<x\leqslant x_1, \tag{13}$$

$$0<Ax-f(x)<\lambda \qquad \text{при } x\geqslant x_1, \tag{14}$$

*где число* $h$ *подчинено неравенству*

$$h<\frac{(A^2-a-bA)(d+a+bA)}{A(d+a+bA)+b(a+bA)}, \tag{15}$$

*а числа* $\lambda$, $x_1$, $x_2-x_1$ *положительны и достаточно малы. Пусть, кроме того,* $f(x)=-f(-x)$. *Тогда система* (2) *имеет решения, не стремящиеся к началу координат при* $t\to+\infty$.

Рассмотрим случай выполнения условий

$$b<0, \quad d=0, \quad A<0. \tag{16}$$

В этом случае обобщенные условия Гурвица принимают вид

$$B<f(x)/x<A. \tag{17}$$

Теорема 3. *Пусть выполнены неравенства* (16) *и условия* (13)—(14), *в которых число* $h$ *подчинено неравенству*

$$h < \frac{A^2 - a - bA}{A + b}, \tag{18}$$

*а числа* $\lambda$, $x_1$, $x_2 - x_1$ *положительны и достаточно малы. Пусть, кроме того,* $f(x) = -f(-x)$. *Тогда система* (2) *имеет решения, не стремящиеся к началу координат при* $t \to +\infty$.

Обратимся к случаю

$$b < 0, \quad d < 0, \quad -c/d < B < A < 0. \tag{19}$$

Обобщенные условия Гурвица (3) имеют вид (17) и справедлива следующая теорема.

Теорема 4. *Пусть выполнены неравенства* (19) *и условия* (13), (14), (15); *пусть* $f(x) = -f(-x)$. *Тогда система* (2) *имеет решения, не стремящиеся к* (0, 0, 0) *при* $t \to +\infty$.

Пусть выполнены неравенства

$$b < 0, \quad d < 0, \quad B \leqslant -c/d < A < 0. \tag{20}$$

В этом случае условия (3) записываются в виде

$$-c/d < f(x)/x < A. \tag{21}$$

Следующие две теоремы анализируют этот случай.

Теорема 5. *Если выполнены неравенства* (20) *и* $A^2 + Ab + d \leqslant 0$, *то нулевое решение системы* (2) *устойчиво в целом при любой нелинейности* $f(x)$, *удовлетворяющей обобщенным условиям Гурвица* (21).

Теорема 6. *Предположим, что выполнены неравенства* (20) *и* $A^2 + Ab + d > 0$. *Пусть выполнено условие*

$$-cx/d < f(x) \leqslant hx \quad \text{при } 0 < x \leqslant x_1 \tag{22}$$

*и условие* (14), *где число* $h$ *подчинено неравенству* (15), *а числа* $\lambda$, $x_1$, $x_2 - x_1$ *положительны и достаточно малы. Пусть, кроме того,* $f(x) = -f(-x)$. *Тогда система* (2), *имеет решения, не стремящееся к* (0, 0, 0) *при* $t \to \infty$.

Рассмотрим случай

$$b > 0, \quad d = 0, \quad A < 0. \tag{23}$$

Обобщенные условия Гурвица записываются в виде $f(x)/x < A$. В этом случае, так же как в предыдущем, могут представиться две возможности.

Теорема 7. *Если выполнены неравенства* (23) *и* $A + b \geqslant 0$, *то нулевое решение системы* (2) *устойчиво в целом при любой* $f(x)$, *удовлетворяющей условию* $f(x)/x < A$.

Теорема 8. *Пусть выполнены неравенства* (23) *и* $A + b < 0$. *Пусть выполнено условие*

$$f(x) \leqslant hx \quad \text{при } 0 < x \leqslant x_1 \tag{24}$$

*и условие* (14), *где число* $h$ *подчинено неравенству* (18), *а числа* $\lambda$, $x_1$, $x_2 - x_1$ *положительны и достаточно малы. Пусть* $f(x) = -f(-x)$. *Тогда нулевое решение системы* (2) *не является устойчивым в целом.*

Предположим, что имеют место неравенства

$$b > 0, \quad d < 0, \quad -c/d < A < 0. \tag{25}$$

Условия Гурвица в этом случае имеют вид (21).

Теорема 9. *Пусть выполнены неравенства* (25) *и* $A^2 + Ab + d \leqslant 0$. *Тогда нулевое решение системы* (2) *устойчиво в целом при любой* $f(x)$, *удовлетворяющей условию* (21).

Теорема 10. *Пусть выполнены неравенства* (25) *и все условия теоремы* 6, *кроме неравенств* (20). *Тогда система* (2) *имеет решения, не стремящиеся к началу координат при* $t \to +\infty$.

Рассмотрим, наконец, случаи, когда

$$b > 0, \quad d > 0, \quad (a+d)^2 - 4bc \geqslant 0. \tag{26}$$

Как следует из сказанного выше, из этих случаев осталось рассмотреть только два.

$$B < -c/d < 0, \tag{27}$$

тогда условия (3) принимают вид

$$B < f(x)/x < -c/d, \tag{28}$$

$$A < \min\{0, -c/d\} \tag{29}$$

и обобщенные условия Гурвица записываются в виде $f(x)/x < A$.

Теорема 11. *Если выполнены неравенства* (26) *и* (27), *то нулевое решение системы* (2) *устойчиво в целом при выполнении условий* (28).

Теорема 12. *Если выполнены неравенства* (26), (29) *и* $b^2A + ab - c \leqslant 0$, *то нулевое решение системы* (2) *устойчиво в целом при любой нелинейности* $f(x)$, *удовлетворяющей обобщенному условию Гурвица* $f(x)/x < A$.

Теорема 13. *Пусть выполнены неравенства* (26), (29) *и* $b^2A + ab - c > 0$ *и условия* (24) *и* (14), *в которых число* $h$ *подчинено неравенству*

$$h < \frac{bc - a^2 - ad - A(ab+c)}{b^2A + ab - c}, \tag{30}$$

*а числа* $\lambda$, $x_1$, $x_2 - x_1$ *положительны и достаточно малы. Пусть* $f(x) = -f(-x)$. *Тогда система* (2) *имеет решения, не стремящиеся к началу координат при* $t \to +\infty$.

Сформулированные теоремы и дают, как нетрудно убедиться, необходимые и достаточные условия устойчивости нулевого решения системы (2) при любых нелинейностях $f(x)$, удовлетворяющих обобщенным условиям Гурвица (3).

Поступило
13 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. А. Айзерман, Усп. матем. наук, **4**, в. 4 (1949). [2] В. А. Плисс, ДАН, **111**, № 6 (1956). [3] В. М. Попов, Автомат. и телемех., **19**, № 1 (1958). [4] А. П. Тузов, Вестн. ЛГУ, № 2 (1955). [5] В. А. Плисс, ДАН, **117**, № 2 (1957). [6] В. А. Плисс, ДАН, **120**, № 4 (1958). [7] В. А. Плисс, ДАН, **103**, № 1 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*МАТЕМАТИКА*

С. А. ТЕЛЯКОВСКИЙ

# ПРИБЛИЖЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИРУЕМЫХ ФУНКЦИЙ СУММАМИ ВАЛЛЕ-ПУССЕНА

*(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 27 III 1958)*

Будем рассматривать непрерывные функции $f(x)$ периода $2\pi$. Пусть

$$s_n(f, x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{n} (a_k \cos kx + b_k \sin kx) \quad (n = 0, 1, 2, \ldots),$$

$$\sigma_n(f, x) = \frac{1}{n} \sum_{k=0}^{n-1} s_k(f, x) \quad (n = 1, 2, \ldots)$$

частичные суммы ряда Фурье и суммы Фейера функции $f(x)$.

Валле-Пуссен [2, 3] впервые рассмотрел полиномы

$$v_{n,m}(f, x) = \frac{1}{m} \sum_{k=n-m}^{n-1} s_k(f, x) = \frac{n}{m} \sigma_n(f, x) - \frac{n-m}{m} \sigma_{n-m}(f, x) \qquad (1)$$

$$(m = 1, 2, \ldots, n;\ n = 1, 2, \ldots),$$

получившие название сумм Валле-Пуссена, и там же указал формулу

$$| f(x) - v_{n,m}(f, x) | \leqslant 2 \frac{n}{m} E_{n-m}(f), \qquad (2)$$

где $E_k(f)$, $k = 0, 1, 2, \ldots$, — наилучшее приближение функции $f(x)$ полиномами порядка $k - 1$.

Пусть $W^r$ — класс функций $f(x)$, у которых производная $f^{(r-1)}(x)$ абсолютно непрерывна и почти всюду выполняется неравенство $| f^{(r)}(x) | \leqslant 1$, и $\overline{W}^r$ — класс функций, сопряженных с функциями $W^r$, $r = 1, 2, \ldots$ В работе определяется асимптотическое поведение при $n \to \infty$ величин

$$V_{n,m}(\mathfrak{M}) = \sup_{f \in \mathfrak{M}} \| f(x) - v_{n,m}(f, x) \|_C$$

для $\mathfrak{M} = W^r$ и $\mathfrak{M} = \overline{W}^r$ в предположении, что $\lim \frac{m}{n}$ существует и равен $\theta$, $0 \leqslant \theta \leqslant 1$.

Для сумм Фурье ($m = 1$), близких к ним сумм Валле-Пуссена (случай $m = o(n)$) и сумм Фейера ($m = n$) асимптотическое поведение $V_{n,m}(W^r)$ и $V_{n,m}(\overline{W}^r)$ известно.

Если $m = o(n)$, то

$$V_{n,m}(W^r) = \frac{4}{\pi^2} \frac{1}{n^r} \log \frac{n}{m} + O\left(\frac{1}{n^r}\right), \qquad (3)$$

$$V_{n,m}(\overline{W}^r) = \frac{4}{\pi^2} \frac{1}{n^r} \log \frac{n}{m} + O\left(\frac{1}{n^r}\right). \qquad (4)$$

Для сумм Фурье формула (3) получена А. Н. Колмогоровым [4], а формула (4) — С. М. Никольским [8, 9], для случая $m = o(n)$ эти формулы получены А. Ф. Тиманом [11, 12].

Для приближений суммами Фейера С. М. Никольским [5, 7, 9] получены следующие асимптотические формулы:

$$V_{n,n}(W^1) = \frac{2}{\pi}\frac{1}{n}\log n + O\left(\frac{1}{n}\right)$$

и для $r > 1$

$$V_{n,n}(W^r) = \frac{c_r}{n} + O\left(\frac{1}{n^r}\right), \quad V_{n,n}(\overline{W}^r) = \frac{\bar{c}_r}{n} + O\left(\frac{1}{n^r}\right),$$

где $$c_r = \frac{4}{\pi}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-1)^{k(r-1)}}{(2k+1)^r}, \quad \bar{c}_r = \frac{4}{\pi}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-1)^{kr}}{(2k+1)^r}.$$

С. Б. Стечкин сообщил мне формулу*

$$V_{n,n}(\overline{W}^1) = \frac{2}{\pi n}\int_0^{\infty}\left|\int_u^{\infty}\frac{\sin t}{t^2}\,dt\right|du + O\left(\frac{1}{n^2}\right). \tag{5}$$

Известно также, что в случае $0 < \theta < 1$

$$V_{n,m}(W^r) = O\left(\frac{1}{n^r}\right), \quad V_{n,m}(\overline{W}^r) = O\left(\frac{1}{n^r}\right).$$

Эти соотношения следуют из неравенства (2) и теорем о порядке наилучших приближений функций из $W^r$ и $\overline{W}^r$.

Используемый в работе метод дает асимптотическое поведение $V_{n,m}(W^r)$ и $V_{n,m}(\overline{W}^r)$ при $m = 1, 2, \ldots, n-1$ для всех $r = 1, 2, \ldots$, при $m = n$ (суммы Фейера) — только для $r = 1$.

Теорема. *Для $V_{n,m}(W^r)$ и $V_{n,m}(\overline{W}^r)$ справедливы следующие асимптотические формулы:*

1. *Если $\theta = 0$ — формулы (3) и (4).*
2. *Если $0 < \theta < 1$, то*

$$V_{n,m}(W^r) = c(r,\theta)\frac{1}{n^r} + O\left(\frac{1}{n^{r+1}}\right) + O\left(\frac{\varepsilon_n}{n^r}\right); \tag{6}$$

$$V_{n,m}(\overline{W}^r) = \bar{c}(r,\theta)\frac{1}{n^r} + O\left(\frac{1}{n^{r+1}}\right) + O\left(\frac{\varepsilon_n}{n^r}\right), \tag{7}$$

*где*

$$\left.\begin{matrix} c(r,\theta) \\ \bar{c}(r,\theta) \end{matrix}\right\} = \frac{2}{\pi\theta}\int_0^{\infty}\left|\int_{u_r}^{\infty}\cdots\int_{u_1}^{\infty}\left\{\begin{matrix}\cos \\ \sin\end{matrix} u - \begin{matrix}\cos \\ \sin\end{matrix}(1-\theta)u\right\}u^{-2}du\ldots du_{r-1}\right|du_r,$$

$$\varepsilon_n = \left|\frac{m}{n} - \theta\right|\log\frac{1}{|m/n-\theta|} \text{ для } \frac{m}{n} \neq \theta \text{ и } \varepsilon_n = 0 \text{ для } \frac{m}{n} = \theta.$$

3. *Если $\theta = 1$, то при $r > 1$ случаи $n - m$ фиксировано и $n - m \to \infty$ рассматриваются отдельно.*

*Случай $n - m = p$ фиксировано, $p \geqslant 1$:*

$$V_{n,m}(W^r) = c(r,p)\left[\frac{1}{n} + \frac{p}{n^2} + \ldots + \frac{p^{r-2}}{n^{r-1}}\right] + O\left(\frac{1}{n^r}\right); \tag{8}$$

$$V_{n,m}(\overline{W}^r) = \bar{c}(r,p)\left[\frac{1}{n} + \frac{p}{n^2} + \ldots + \frac{p^{r-2}}{n^{r-1}}\right] + O\left(\frac{1}{n^r}\right), \tag{9}$$

* Публикуется здесь с разрешения автора.

*где* $\left.\begin{matrix} c(r,\ p) \\ \bar{c}(r,\ p) \end{matrix}\right\} = \frac{2}{\pi} \sup_f \left| \int_0^\infty f^{(r)}(u_r) \int_{u_r}^\infty \dots \int_{u_1}^\infty \left\{ \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} pu \right\} u^{-2} du \dots du_r \right|$

*и верхняя грань берется по функциям* $f \in W^r$, *четным для* $c(r,\ p)$ *и нечетным для* $\bar{c}(r,\ p)$.

*Случай* $n - m \to \infty$:

$$V_{n,m}(W^r) = c(r,\ \infty)\left[\frac{1}{n(n-m)^{r-1}} + \frac{1}{n^2(n-m)^{r-2}} + \dots \right.$$

$$\left. \dots + \frac{1}{n^{r-1}(n-m)}\right] + O\left(\frac{1}{n^r}\right) + O\left(\frac{1}{n(n-m)^r}\right); \tag{10}$$

$$V_{n,m}(\overline{W}^r) = \bar{c}(r,\ \infty)\left[\frac{1}{n(n-m)^{r-1}} + \frac{1}{n^2(n-m)^{r-2}} + \dots \right.$$

$$\left. \dots + \frac{1}{n^{r-1}(n-m)}\right] + O\left(\frac{1}{n^r}\right) + O\left(\frac{1}{n(n-m)^r}\right), \tag{11}$$

*где* $\left.\begin{matrix} c(r,\ \infty) \\ \bar{c}(r,\ \infty) \end{matrix}\right\} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \left| \int_{u_r}^\infty \dots \int_{u_1}^\infty \left\{ \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} u \right\} u^{-2} du \dots du_{r-1} \right| du_r.$

*При* $r = 1$

$$V_{n,m}(W^1) = \frac{2}{\pi}\frac{1}{n}\log\frac{n}{n-m+1} + O\left(\frac{1}{n}\right). \tag{12}$$

*В случае* $n - m = p$ *фиксировано,* $p \geqslant 0$:

$$V_{n,m}(\overline{W}^1) = \bar{c}(1,\ p)\frac{1}{n} + O\left(\frac{1}{n}\sqrt{\frac{\log n}{n}}\right), \tag{13}$$

*где* $$\bar{c}(1,\ p) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \left| \int_u^\infty \frac{\sin t}{t^2}\, dt \right| du + pV_{p,p}(\overline{W}^1).$$

*В случае* $n - m \to \infty$

$$V_{n,m}(\overline{W}^1) = \bar{c}(1,\ \infty)\frac{1}{n} + O\left(\frac{1}{n}\sqrt{\frac{n-m}{n}\log\frac{n}{n-m}}\right) + O\left(\frac{1}{n(n-m)}\right), \tag{14}$$

*где* $$\bar{c}(1,\ \infty) = \frac{4}{\pi}\int_0^\infty \left| \int_u^\infty \frac{\sin t}{t^2}\, dt \right| du.$$

Приведем для сравнения полученные С. М. Никольским ([6]) асимптотические формулы для норм сумм Валле-Пуссена,

$$V_{n,m} = \frac{4}{\pi^2}\log\frac{n}{m} + O(1) \qquad \text{при } \theta = 0; \tag{15}$$

$$V_{n,m} = \frac{2}{\pi\theta}\int_0^\infty \frac{|\cos u - \cos(1-\theta)u|}{u^2}\, du + O(\varepsilon_n) \quad \text{при } 0 < \theta \leqslant 1. \tag{16}$$

В ([6]) не указан порядок убывания остаточного члена в (16), это уточнение легко получается из работы С. Б. Стечкина ([10]).

Для доказательства теоремы используется представление Валле-Пуссена для сумм Фейера ([3]), см. также ([1])), из которого следует, что

$$f(x) - v_{n,m}(f,\ x) = \frac{1}{\pi m}\int_{-\infty}^{\infty} |f(x+u) - f(x)| \frac{\cos nu - \cos(n-m)u}{u^2}\, du.$$

При определении $V_{n,m}(W^r)$ достаточно рассматривать только уклонение

в нуле для четных функций. В этом случае имеем

$$f(0) - v_{n,m}(f,\ 0) = \frac{2}{\pi m}\int_0^\infty f^{(r)}(u_r)\int_{u_r}^\infty \cdots \int_{u_1}^\infty \frac{\cos nu - \cos(n-m)u}{u^2}\,du \ldots du_r. \quad (17)$$

Отсюда непосредственно следует (8), а также неравенство

$$V_{n,m}(W^r) \leqslant \frac{2}{\pi m}\int_0^\infty \left|\int_{u_r}^\infty \cdots \int_{u_1}^\infty \frac{\cos nu - \cos(n-m)u}{u^2}\,du \ldots du_{r-1}\right| du_r. \quad (18)$$

Затем строится функция, показывающая, что

$$V_{n,m}(W^r) = \frac{2}{\pi m}\int_0^\infty \left|\int_{u_r}^\infty \cdots \int_{u_1}^\infty \frac{\cos nu - \cos(n-m)u}{u^2}\,du \ldots du_{r-1}\right| du_r + O\left(\frac{1}{m(n-m)^r}\right). \quad (19)$$

Если $\overline{f}(x)$ — функция, сопряженная с $f(x)$, то

$$V_{n,m}(\overline{W}^r) = \sup_{f \in W^r} |\overline{f}(0) - v_{n,m}(\overline{f},\ 0)|,$$

и аналогичными рассуждениями получаем

$$V_{n,m}(\overline{W}^r) = \frac{2}{\pi m}\int_0^\infty \left|\int_{u_r}^\infty \cdots \int_{u_1}^\infty \frac{\sin nu - \sin(n-m)u}{u^2}\,du \ldots du_{r-1}\right| du_r + O\left(\frac{1}{m(n-m)^r}\right). \quad (20)$$

Из (19), (20) получаем (10), (11) и, так как при малых $\alpha$

$$\int_0^\infty \left|\int_{u_r}^\infty \cdots \int_{u_1}^\infty \left\{\begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} u - \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix}(1+\alpha)u\right\} u^{-2}\,du \ldots du_{r-1}\right| du_r = \frac{2}{\pi}\,|\alpha| \log\frac{1}{|\alpha|} + O(|\alpha|),$$

также формулы (3), (4), (6), (7).

Для получения формул (12) и (13) приведенные рассуждения не пригодны. При $\theta = 1$ имеем

$$V_{n,m}(W^1) = \frac{n}{m} V_{n,n}(W^1) - \frac{n-m}{m} V_{n-m,\,n-m}(W^1) + O\left(\frac{1}{m}\right); \quad (21)$$

$$V_{n,m}(\overline{W}^1) = \frac{n}{m} V_{n,n}(\overline{W}^1) + \frac{n-m}{m} V_{n-m,\,n-m}(\overline{W}^1) + O\left(\frac{1}{m}\sqrt{\frac{n-m}{n}\log\frac{n}{n-m}}\right). \quad (22)$$

Формулу (21) легко получаем из работы С. М. Никольского (9). Из этих формул следуют (12), (13) и (14).

Выражаю глубокую благодарность С. Б. Стечкину, под руководством которого выполнена эта работа.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
26 III 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. И. Ахиезер, Лекции по теории аппроксимации, М.—Л., 1947. [2] C. de la Vallée Poussin, C. R., 166, 799 (1918). [3] C. de la Vallée Poussin, Leçons sur l'approximation des fonctions, Paris, 1919. [4] А. Колмогоров, Ann. Math., (2), 36, 521 (1935). [5] С. М. Никольский, Изв. АН СССР, сер. матем., 4, 501 (1940). [6] С. М. Никольский, Изв. АН СССР, сер. матем., 4, 509 (1940). [7] С. М. Никольский, ДАН, 31, 210 (1941). [8] С. М. Никольский, ДАН, 32, 386 (1941). [9] С. М. Никольский, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 15 (1945). [10] С. Б. Стечкин, ДАН, 80, 545 (1951). [11] А. Ф. Тиман, ДАН, 81, 508 (1951). [12] А. Ф. Тиман, Изв. АН СССР, сер. матем., 17, 99 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*МАТЕМАТИКА*

Ю. Ю. ТРОХИМЧУК

# О КОНФОРМНЫХ ОТОБРАЖЕНИЯХ

*(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 17 III 1958)*

Пусть в области $D$ комплексной плоскости $z$ задана непрерывная функция $f(z)$. Скажем, что отображение $w = f(z)$ сохраняет углы в точке $z \in D$, если существует предел

$$\lim_{h \to 0} \operatorname{Arg} \frac{f(z+h) - f(z)}{h}. \tag{1}$$

При этом значения аргумента и их пределы, отличающиеся на $2\pi$, нужно считать одинаковыми*.

Теорема 1. *Если непрерывное отображение $w = f(z)$ сохраняет углы в каждой точке области $D$, исключая, быть может, не более чем счетное их множество, то функция $f(z)$ аналитична внутри $D$.*

Эта теорема была доказана Д. Е. Меньшовым [1] при добавочном предположении однолистности отображения $w = f(z)$.

Пусть снова $f(z)$ — непрерывная функция в области $D$. Скажем, что отображение $w = f(z)$ обладает постоянным растяжением в точке $z \in D$, если существует (конечный или бесконечный) предел

$$\rho(z) = \lim_{h \to 0} \left| \frac{f(z+h) - f(z)}{h} \right|. \tag{2}$$

Имеет место следующая теорема, обобщающая известную теорему Бора [2]:

Теорема 2. *Если непрерывное отображение $w = f(z)$ однолистно в области $D$ и обладает постоянным растяжением в каждой ее точке, исключая, возможно, не более чем счетное их множество, то внутри $D$ либо сама функция $f(z)$, либо ей сопряженная $\overline{f(z)}$ является аналитической.*

Эту теорему можно распространить и на случай произвольных непрерывных отображений, если подходящим образом определить свойство сохранения ориентации в точке.

Именно, пусть $w = f(z)$ — непрерывное отображение области $D$; рассмотрим некоторую точку $z_0 \in D$ и ее образ $w_0 = f(z_0)$ на плоскости $w$. Точку $z_0$ назовем $U$-точкой отображения $w = f(z)$, если существует такая ее окрестность $V(z_0)$, что для каждой точки $z' \in V(z_0)$, $z' \neq z_0$, имеем $f(z') \neq f(z_0)$**. Возьмем произвольную замкнутую жорданову кривую $\lambda \subset V(z_0)$, окружающую $U$-точку $z_0$; ясно, что непрерывная кривая $l = f(\lambda)$ не проходит через точку $w_0 = f(z_0)$, и когда точка $z$ обойдет кривую $\lambda$, точка $w = f(z)$ опишет всю кривую $l$. Если теперь при положительном обходе точкой $z$ замкнутой кривой $\lambda$ выражается $\arg(w - w_0) = \arg[f(z) - f(z_0)]$ получит неотрицательное приращение, и это при всевозможных $\lambda \subset V(z_0)$, то скажем,

* Мы предполагаем, что значения Arg в выражении (1) непрерывно зависят от $h$; отметим еще, что выражение (1) имеет смысл только в том случае, если $f(z+h) \neq f(z)$, при достаточно малых $|h|$.

** Заметим, что если отображение $w = f(z)$ сохраняет углы в точке $z_0 \in D$, то $z_0$ есть $U$-точка, что следует из самого смысла выражения (1).

что в точке $z_0 \in D$ отображение $w = f(z)$ является прямым (или сохраняет ориентацию).

Можно доказать следующее обобщение теоремы 2:

Теорема 3. *Если произвольное непрерывное отображение $w = f(z)$ обладает постоянным растяжением в каждой точке области $D$, исключая, быть может, не более чем счетное их множество, и в каждой U-точке, если таковые существуют, является прямым, то функция $f(z)$ аналитична внутри $D$. При этом, если U-точек не существует, то $f(z)$ — постоянная.*

Доказательство всех этих теорем основано на понятии множества моногенности (по Н. Н. Лузину) ([3]).

Для общего случая отображения с постоянным растяжением можно доказать следующий результат:

Теорема 4. *Если непрерывное отображение $w = f(z)$ обладает постоянным растяжением в каждой точке области $D$ за исключением, возможно, не более чем счетного их множества, причем, $\rho(z)$ ([2]) может равняться нулю разве лишь на множестве точек I категории (в $D$), то существует открытое всюду плотное в $D$ множество $O$, в каждой компоненте которого аналитической является либо сама функция $f(z)$ либо ей сопряженная $\overline{f(z)}$.*

Пример подобного отображения дает функция, указанная еще Бором ([2]):

$$f(z) = \begin{cases} z & \text{при } \operatorname{Im} z \geqslant 0, \\ \bar{z} & \text{при } \operatorname{Im} z \leqslant 0. \end{cases}$$

Некоторые обобщения результатов Д. Е. Меньшова и Г. Бора были сформулированы Курамочи ([4]) для случая неоднолистных отображений $w = f(z)$ при некотором дополнительном ограничении. В условиях теорем настоящей заметки предполагается лишь непрерывность отображения $w = f(z)$.

Поступило
10 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. Меньшов. Math. Ann., 95, 641 (1926). [2] H. Bohr, Math. Zs., 1 (1918). [3] Ю. Ю. Трохимчук. Усп. матем. наук, в. 5, 215 (1956). [4] Z. Kuramochi, Osaka Math. J., 3, № 1, 21 (1951).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*МЕХАНИКА*

А. С. КЕЛЬЗОН и О. В. ГРИГОРЬЕВА

# ПРОПОРЦИОНАЛЬНАЯ НАВИГАЦИЯ КАК ПРОБЛЕМА КИБЕРНЕТИКИ

*(Представлено академиком В. И. Смирновым 27 III 1958)*

Пропорциональная навигация была впервые предложена как способ самонаведения в 1945 г. ([1,2]). Ранее известные методы самонаведения: с нулевым углом упреждения ([3]), с постоянным углом упреждения ([4]) и параллельное сближение имеют ряд существенных недостатков. Поэтому в последнее время привлекает внимание метод пропорциональной навигации ([6–9]). Однако в этих работах ограничиваются кинетическим изучением относительного движения двух точек, в большинстве случаев используют методы численного интегрирования и приходят к результатам, не совпадающим с действительностью. В настоящей работе исследуются динамика самонаведения при пропорциональной навигации и выбор системы автоматического управления движением, обеспечивающей устойчивое наведение объекта на цель.

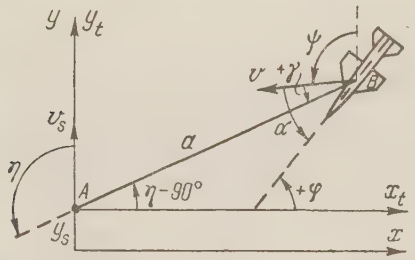



Рис. 1. Основной закон пропорциональной навигации и кинематические параметры движения

Идея пропорциональной навигации заключается в борьбе с тенденцией к вращению линии визирования или линии цели, соединяющей объект $B$ с целью $A$, и, следовательно, к приближению траектории объекта к прямолинейному пути параллельного сближения. Закон пропорциональной навигации

$$\dot{\psi} = b\dot{\eta}, \tag{1}$$

где $\psi$ — угол поворота вектора скорости объекта; $\eta$ — угол поворота линии цели; $b$ — навигационная постоянная (см. рис. 1).

Составим дифференциальные уравнения движения объекта в горизонтальной плоскости, полагая скорость цели $v_s$ постоянной по величине и по направлению, скорость объекта $v$ постоянной по величине и навигационную постоянную равной 2, что позволяет получить решение в замкнутом виде (рис. 1):

$$\begin{gathered} mv\dot{\psi} = (T + C_L v^2)\alpha, \quad J_z\ddot{\varphi} = -k_1(v)\beta - k_2(v)\dot{\varphi} + k_3(v)\alpha, \\ \varphi = \eta - 90^\circ + \alpha - \gamma, \quad \psi + \gamma = \eta, \quad \dot{\psi} = 2\dot{\eta}, \\ \dot{a} = v_s\cos\eta - v\cos\gamma, \quad a\dot{\eta} = v\sin\gamma - v_3\sin\eta. \end{gathered} \tag{2}$$

Обозначения: $m$, $T$, $C_L$, $\alpha$, $J_z$, $k_1(v)$, $k_2(v)$, $k_3(v)$, $a$, $\beta$ — те же, что в ([5]); угол $\gamma$ — угол упреждения между линией цели и вектором скорости объекта. Интегрируя систему последних четырех уравнений (2), находим траекторию объекта

$$a = a_0\left[\frac{p\sin\gamma + \sin(\gamma-\varepsilon_0)}{p\sin\gamma_0 + \sin(\gamma_0-\varepsilon_0)}\right]^{\frac{p^2-1}{p^2+2p\cos\varepsilon_0+1}} e^{\frac{2p(\gamma_0-\gamma)\sin\varepsilon_0}{p^2+2p\cos\varepsilon_0+1}} \tag{3}$$

и угловую скорость линии цели

$$\dot{\eta} = -\dot{\gamma} 0{,}5\dot{\varphi} = \frac{v_s}{a_0}\,[p\sin\gamma_0 - \sin(\varepsilon_0 - \gamma_0)]\left[\frac{a}{a_0}\right]^{\frac{2(1+p\cos\varepsilon_0)}{p^2-1}} e^{\frac{2p(\gamma-\gamma_0)\sin\varepsilon_0}{p^2-1}}, \quad (4)$$

где $a_0$ — начальное значение расстояния между объектом и целью; $\gamma_0$ — начальное значение угла упреждения; $\varepsilon_0 = \gamma_0 + \eta$; $p = v/v_s$. Уравнения (3) и (4) впервые получены Шпитцем ([2]).

Далее, пользуясь первым и третьим уравнениями системы (2), находим угол атаки $\alpha$ и угол поворота объекта $\varphi$. Подставляя во второе уравнение системы (2) значение $\alpha$ и производные угла $\varphi$, находим закон изменения угла поворота руля, обеспечивающий движение объекта по идеальной траектории пропорциональной навигации:

$$\begin{aligned}\beta = {} & A_1 e^{3B_5(\gamma-\gamma_0)}[p\sin\gamma + \sin(\gamma-\varepsilon_0)]^{3B_4} + \\ & + A_2 e^{3B_5(\gamma-\gamma_0)}[p\sin\gamma + \sin(\gamma-\varepsilon_0)]^{4B_4+1}[p\cos\gamma + \cos(\gamma-\varepsilon_0)] + \\ & + A_3 e^{3B_5(\gamma-\gamma_0)}[p\sin\gamma + \sin(\gamma-\varepsilon_0)]^{3B_4-2}[p\cos\gamma + \cos(\gamma-\varepsilon_0)]^2 + \\ & + A_4 e^{2B_5(\gamma-\gamma_0)}[p\sin\gamma + \sin(\gamma-\varepsilon_0)]^{2B_4} + \\ & + A_5 e^{2B_5(\gamma-\gamma_0)}[p\sin\gamma + \sin(\gamma-\varepsilon_0)]^{2B_4-1}[p\cos\gamma + \cos(\gamma-\varepsilon_0)] + \\ & + A_6 e^{B_5(\gamma-\gamma_0)}[p\sin\gamma + \sin(\gamma-\varepsilon_0)]^{B_4}, \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$B_4 = \frac{2(1+p\cos\varepsilon_0)}{p^2 + 2p\cos\varepsilon_0 + 1}; \qquad B_5 = \frac{2p\sin\varepsilon_0}{p^2 + 2p\cos\varepsilon_0 + 1}; \quad (6)$$

$A_1$, $A_2$, $A_3$, $A_4$, $A_5$, $A_6$ — постоянные коэффициенты, легко выражаемые через исходные величины.

В более ранних работах ([6,7]), где пропорциональная навигация рассматривалась в кинематическом аспекте относительного движения двух точек, возможность перехвата объектом цели определялась по величине угловой скорости поворота вектора скорости объекта, что равносильно при постоянной по величине скорости суждению по величине нормального ускорения. Такое заключение основывалось на неверном предположении ([6]) о пропорциональности угла поворота руля угловой скорости поворота вектора скорости. С другой стороны, Локк ([6]), вступая в противоречие с этим своим выводом, а за ним и Адлер ([9]) утверждают, что для реального объекта, рассматриваемого как твердое тело с рулем управления, промах неизбежен, что также неверно.

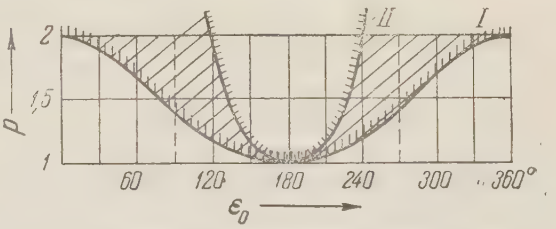



Рис. 2. Границы устойчивости вблизи цели по угловой скорости поворота касательной к траектории объекта (*II*) и по рулю (*I*)

Полученные уравнения (4) и (5) позволяют разрешить это кажущееся противоречие. Из уравнения (3) следует, что перехват цели происходит при $p > 1$ и угле упреждения $\gamma_к$, определяемом равенством

$$\operatorname{tg}\gamma_к = \frac{\sin\varepsilon_0}{p + \cos\varepsilon_0}. \quad (7)$$

Угловая скорость поворота вектора скорости (4) при этом стремится к нулю, если $1 + p\cos\varepsilon_0 > 0$, и неограниченно возрастает в противоположном случае. Угол поворота руля стремится к нулю, если отношение скоростей $p$ лежит в пределах

$$\frac{\cos\varepsilon_0 - \sqrt{\cos^2\varepsilon_0 + 8}}{2} < p < \frac{\cos\varepsilon_0 + \sqrt{\cos^2\varepsilon_0 + 8}}{2}. \quad (8)$$

Если $p$ лежит вне этих пределов, то угол поворота руля вблизи цели неограниченно возрастает, и перехват невозможен. Эти граничные условия показаны на рис. 2. Заштрихованная область включает значения $p$; при которых $\dot{\psi}$ стремится у цели к нулю, а угол поворота руля неограниченно

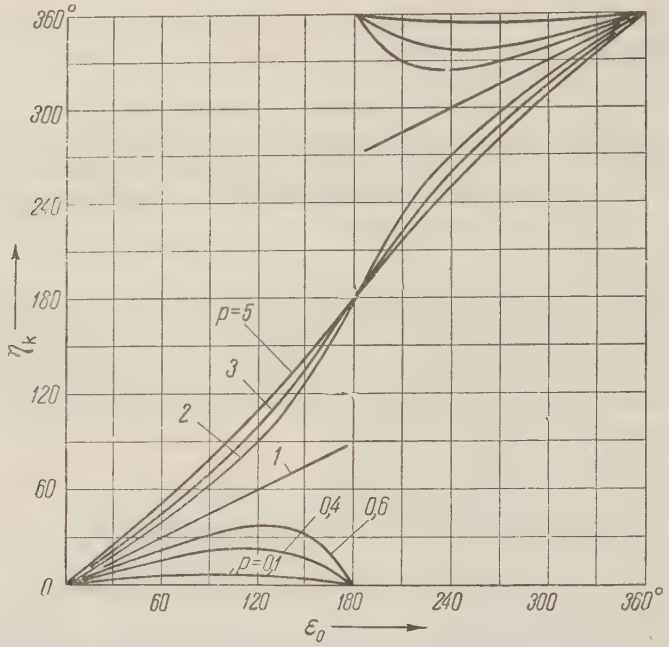



Рис. 3. Зависимость конечного угла поворота линии цели от начального угла $\varepsilon_0$

возрастает, что показывает невозможность судить по нормальному ускорению о вероятности поражения цели. Одновременно эта диаграмма показывает, что при начальных углах $\varepsilon_0$, близких к нулю, пропорциональная навигация расширяет вдвое диапазон отношений скоростей цели и объекта, обеспечивающих точное поражение цели. Скорость цели не должна быть меньше 0,5 скорости объекта. Условия устойчивого наведения вблизи цели по $\dot{\psi}$ и по $\beta$ совпадают только при одном значении $\varepsilon_0 = \pi$.

На рис. 3 на основе уравнения 7) представлена зависимость $\eta_к$ — конечного угла поворота линии визирования от $\varepsilon_0$ для различных значений $p$.

Для значений $p > 1$ конечный угол поворота линии цели в момент перехвата мало отличается от начального значения угла $\varepsilon_0$. Следовательно, при самонаведении, начинающемся в передней полусфере, на встречных курсах при малых углах упреждения линия цели за время процесса самонаведения почти не поворачивается. Попадание происходит, в отличие от ранее известных методов самонаведения, и при подходе к цели с передней полусферы.

Если скорость объекта меньше скорости цели $p < 1$, что бывает у объекта, стартующего навстречу цели ([10]), то промах неизбежен. Задача уменьшения промаха решается следующим путем. Расстояние между объектом и целью станет минимальным при угле упреждения

$$\operatorname{tg} \gamma_1 = \frac{p - \cos \varepsilon_0}{\sin \varepsilon_0} \tag{9}$$

и будет равно в относительных величинах

$$\frac{a_{\min}}{a_0} = \left\{ \frac{p^2 - 1}{[p \sin \gamma_0 + \sin(\gamma_0 - \varepsilon_0)] \sqrt{p^2 - 2p \cos \varepsilon_0 + 1}} \right\}^{\frac{p^2-1}{p^2+2p\cos\varepsilon_0+1}} e^{\frac{2p(\gamma_0-\gamma_1)\sin\varepsilon_0}{p^2+2p\cos\varepsilon_0+1}}. \tag{10}$$

Промах уменьшается по мере приближения $\gamma_0$ и $\gamma_{i0}$ к значениям, соответствующим параллельному сближению, а также при $p \to 1$. Так например,

при $\gamma_0 = 2°$ и $\eta_0 = 178°$, что близко к движению на встречных курсах с увеличением $p$ с $^1/_6$ до $^1/_2$, т. е. в 3 раза, относительный промах уменьшается более чем в 200 раз — с 0,009126 до 0,00004285. При самонаведении на встречных курсах с нулевым углом упреждения для уменьшения промаха необходимо иметь $p = 5 \div 10$, что практически редко осуществимо.

Переходя (см. рис. 4) к реальному движению объекта ([5]), при котором головка самонаведения непрерывно следит за целью и измеряется параметр рассогласования $\delta$ (буквой р обозначены величины в реальном движении)

$$\dot{\psi}_p = (2 + \delta)\,\dot{\eta}_p, \qquad (11)$$

составим дифференциальные уравнения в вариациях. Для этого в системе (2) заменим последние два уравнения эквивалентной системой

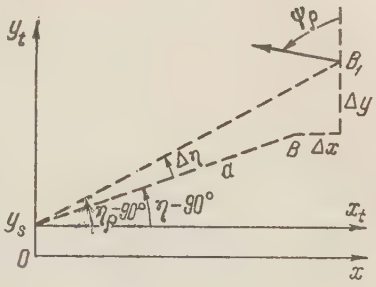



Рис. 4. Кинематические параметры реального движения: $B$ — положение центра инерции объекта в идеальном движении; $B_1$ — положение в тот же момент времени в реальном движении

$$\dot{x} = -v\sin\psi, \quad \dot{y} = v\cos\psi, \quad y_s = y_{s0} + v_s t, \qquad (12)$$

где $y_s$, $y_{s0}$, $v_s$ — координата, начальная координата и скорость цели.

Рассматривая систему (2) как уравнения идеального движения, получим аналогичные уравнения возмущенного или реального движения, если принять закон управления рулем

$$\beta_p = S_{10}\,\Delta\psi + S_{11}\,\Delta\dot{\psi} + S_{13}\,\Delta\ddot{\psi} + \ldots \qquad (13)$$

Вычитая из системы уравнений реального движения систему (2), находим уравнения в вариациях:

$$mv\Delta\dot{\psi} = (T + C_L v^2)\,\Delta\alpha, \quad J_z\,\Delta\ddot{\varphi} = -k_2(v)\,\Delta\dot{\varphi} + k_3(v)\,\Delta\alpha - k_1(v)\,[\beta_p - \beta],$$
$$\Delta\varphi = \Delta\psi + \Delta\alpha, \quad \Delta\dot{\psi} = (2 + \delta)\,\Delta\dot{\eta} + \delta\dot{\eta}, \quad \Delta\dot{x} = -v\cos\psi\,\Delta\psi,$$
$$\Delta y = -v\sin\dot{\psi}\,\Delta\psi, \quad \Delta\eta = \operatorname{arc\,tg}\frac{\Delta y\sin\eta + \Delta x\cos\eta}{a + \Delta x\sin\eta - \Delta y\cos\eta}. \qquad (14)$$

Последние четыре уравнения (14) при помощи счетно-решающего устройства позволяют непрерывно вычислять вариацию $\Delta\psi$, согласно которой перекладывается руль (13). Величины $a$, $\eta$, $\psi$, $v$ известны из решения задачи идеального движения, $\delta$ непрерывно измеряется. Начальные условия:

$$\Delta\psi_0 = \Delta\eta_0 = \dot{\Delta}\eta_0 = \Delta x_0 = \Delta y_0 = 0, \quad \Delta\dot{\psi}_0 = \delta_0\dot{\eta}_0.$$

Первые три уравнения (14) приводятся к одному неоднородному дифференциальному уравнению с постоянными коэффициентами аналогично ([5]), что позволяет определить коэффициенты усиления $S_{10}$, $S_{11}$, $S_{12}$, обеспечивающие устойчивое наведение объекта на цель.

Ленинградское высшее инженерное морское училище
им. адмирала Макарова

Поступило
20 III 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. E. Newell, jr., Guided Missile Kinematics, Naval Res. Lab. USA, 1945. [2] Spitz, Hillel, Partial Navigation Courses for a Guided Missile Attacking a Constant Velocity Target, Naval Res. Lab. USA, 1946. [3] А. С. Кельзон, Уч. зап. Ленингр. высш. инж. морск. уч. им. адм. Макарова, № 4 (1957). [4] А. С. Кельзон, там же, № 5 (1957). [5] А. С. Кельзон, ДАН, **116**, № 6 (1957). [6] A. Locke, Guidance, N. Y., 1955. [7] L. C.-L. Yuan, J. Appl. Phys., **19**, № 12 (1948). [8] R. R. Bennet, W. E. Mathews, Analytical Determination of Miss distances for Linear Homing Navigation Systems, Hughes Aircraft Comp. Techn. Mem., № 260 (1952). [9] F. P. Adler, J. Appl. Phys., **27**, № 5 (1956). [10] J. Billington, A. Cole, B. Lamb, Aeroplane, № 2356, № 2357 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА*

Г. Д. МАЛЮЖИНЕЦ

# ВОЗБУЖДЕНИЕ, ОТРАЖЕНИЕ И ИЗЛУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОЛН НА КЛИНЕ С ЗАДАННЫМИ ИМПЕДАНЦАМИ ГРАНЕЙ

*(Представлено академиком В. А. Фоком 10 IV 1958)*

Предположим, что двумерное волновое поле $p(r, \varphi)$ ($p \sim e^{-i\omega t}$) в клиновидной области $r > 0$, $-\Phi < \varphi < \Phi$ (рис. 1) описывается уравнением $\Delta p + k^2 p = 0$ и на гранях удовлетворяет однородным краевым условиям третьего рода

$$(\partial p / r\, d\varphi) \pm ik \sin \vartheta_{\pm}\, p = 0 \quad (\varphi = \pm \Phi), \tag{1}$$

где $\sin \vartheta_{\pm} = z_0 / z_{\pm}$; $z_0 = \rho c$ — волновое сопротивление среды; $z_{\pm}$ — нормальные импеданцы границ $\varphi = \pm \Phi$. Постоянные величины $\vartheta_{\pm}$ суть углы скольжения Брюстера, для которых обращается в нуль коэффициент отражения плоской волны, приближающейся с таким углом скольжения к бесконечной плоскости, имеющей импеданц $z_{\pm}$. В случае поглощающих границ $0 < \operatorname{Re} \vartheta_{\pm} \leqslant \pi / 2$. Точное решение задачи дифракции плоской волны

$$p_0 = \exp [-ikr \cos (\varphi - \varphi_0)] \tag{2}$$

на поглощающем клине получено ранее [1] также для случая косого падения на ребро, когда $p_0 = \exp \{-ik [z \cos \theta + r \sin \theta \cos (\varphi - \varphi_0)]\}$.

В настоящей статье после сокращенного вывода решения (9) рассмотрен частный случай падения волны под углом Брюстера, что при выбранной здесь (рис. 1) ориентации соответствует $\varphi_0 = \Phi - \vartheta_+$ или $\varphi_0 = -\Phi + \vartheta_-$. Если $\operatorname{Re} \vartheta_{\pm} = 0$, $\operatorname{Im} \vartheta_{\pm} < 0$, это соответствует приходу из бесконечности незатухающих поверхностных волн. При $\operatorname{Im} \vartheta_{\pm} > 0$ подобные волны не имеет смысла называть поверхностными, так

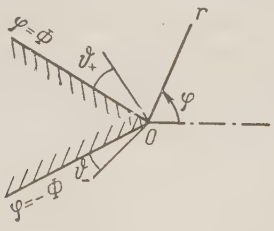



Рис. 1

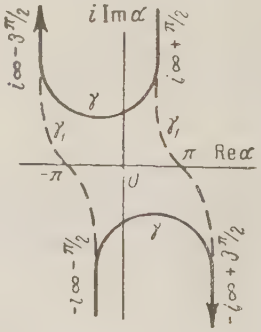



Рис. 2

как их амплитуда в этом случае нарастает, а не убывает с удалением от поверхности.

В общем случае решение задачи дифракции плоской волны (2), удовлетворяющее принципу погашаемости [1,2] и непрерывное на границе получается в виде интеграла Зоммерфельда (рис. 2)

$$p(r, \varphi) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} e^{-ikr \cos \alpha}\, s(\alpha + \varphi)\, d\alpha, \tag{3}$$

где функция

$$s(\alpha) - (\alpha - \varphi_0)^{-1} \tag{4}$$

регулярна в полосе $|\operatorname{Re}\alpha| < \Phi + \varepsilon$, следующим образом. С помощью (3) краевые условия (1) могут быть записаны в виде

$$-\frac{1}{2\pi i}\int_\gamma e^{-ikr\cos\alpha}(\sin\alpha \pm \sin\vartheta_\pm)\, s(\alpha \pm \Phi)\, d\alpha \equiv 0 \quad (r > 0).$$

Для соблюдения этого тождества в данном случае необходимо и достаточно ([1,3,4]), чтобы коэффициент при экспоненте под интегралом являлся четной функцией $\alpha$. Отсюда возникают два функциональных уравнения:

$$(\sin\alpha \pm \sin\vartheta_\pm)\, s(\alpha \pm \Phi) - (-\sin\alpha \pm \sin\vartheta_\pm)\, s(-\alpha \pm \Phi) = 0, \tag{5}$$

из которых требуется определить функцию $s(\alpha)$, удовлетворяющую требованию регулярности (4).

Уравнения (5) путем подстановки

$$s(\alpha) = \sigma(\alpha)\,\Psi(\alpha)/\Psi(\varphi_0) \tag{6}$$

сводятся к простым уравнениям $\sigma(\alpha \pm \Phi) - \sigma(-\alpha \pm \Phi) = 0$, решение которых, удовлетворяющее условию регулярности (4), имеет вид

$$\sigma(\alpha) = \frac{\pi}{2\Phi}\cos\frac{\pi\varphi_0}{2\Phi} \Big/ \left(\sin\frac{\pi\alpha}{2\Phi} - \sin\frac{\pi\varphi_0}{2\Phi}\right). \tag{7}$$

Вспомогательная функция $\Psi(\alpha)$ есть решение уравнений (5), не имеющее полюсов и нулей в полосе $|\operatorname{Re}\alpha| < \Phi + \varepsilon$. Логарифмическая производная этой функции легко находится с помощью (5) и интегралов Фурье. Не приводя выкладок, мы дадим лишь легко проверяемое окончательное выражение (8) функции $\Psi(\alpha)$ в виде произведения специальных функций $\Psi_\Phi(\alpha)$, свойства которых приводятся ниже ([1]):

$$\Psi(\alpha) = \prod_{n=1}^{\infty}\prod_{m=1}^{\infty}\left[1 - \left(\frac{\alpha}{2\Phi(2n-1) + (\pi/2)(2m-1)}\right)^2\right]^{(-1)^{m+1}} =$$

$$= \exp\left[\frac{i}{8\Phi}\int_0^\alpha\int_{-i\infty}^{i\infty} \operatorname{tg}\frac{\pi\nu}{4\Phi}\frac{d\nu\, d\mu}{\cos(\nu-\mu)}\right];$$

$$\frac{\Psi_\Phi(\alpha+2\Phi)}{\Psi_\Phi(\alpha-2\Phi)} = \operatorname{ctg}\frac{1}{2}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right); \quad \Psi_\Phi\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)\Psi_\Phi\left(\alpha-\frac{\pi}{2}\right) = \Psi_\Phi^2\left(\frac{\pi}{2}\right)\cos\frac{\pi\alpha}{4\Phi};$$

$$\Psi_\Phi(\alpha+\Phi)\,\Psi_\Phi(\alpha-\Phi) = [\Psi_\Phi(\Phi)]^2\,\Psi_{\Phi/2}(\alpha).$$

При $|\operatorname{Im}\alpha| \to \infty$ $\Psi_\Phi(\alpha) = O\left[\exp\left|\frac{\pi\operatorname{Im}\alpha}{8\Phi}\right|\right]$. При положительных значениях $\Phi$ ближайшими к точке $\alpha = 0$ нулями и соответственно полюсами функции являются точки $\alpha = \pm(1/2\,\pi + 2\Phi)$ и $\alpha = \pm(3/2\,\pi + 2\Phi)$. При рациональном отношении $4\Phi/\pi = n/m$ и $a(k,\ l) = \frac{\pi}{2}\left(\frac{2l-1}{n} - \frac{2k-1}{m}\right)$ имеем, соответственно, для нечетных и четных $n$:

$$\Psi_{\pi n/4m}(\alpha) = \prod_{k=1}^{m}\prod_{l=1}^{n}\left(\frac{\cos 1/2\, a(k,\ l)}{\cos 1/2\,[\alpha/n + a(k,\ l)]}\right)^{(-1)^l};$$

$$\Psi_{\pi n/4m}(\alpha) = \prod_{k=1}^{m}\prod_{l=1}^{n}\exp\left[\frac{(-)^l}{\pi}\int_{a(k,\ l)}^{a(k,\ l)+\alpha/n} u\operatorname{ctg} u\, du\right].$$

Примеры.

$$\Psi_{\pi/4}(\alpha) = \cos\frac{\alpha}{2}; \quad \Psi_{\pi/2}(\alpha) = \exp\left[\frac{1}{4\pi}\int_0^\alpha \frac{2u - \pi\sin u}{\cos u}\, du\right];$$

$$\Psi_{3\pi/4}(\alpha) = \frac{\cos^{1/6}(\alpha-\pi)\cos^{1/6}(\alpha+\pi)}{\cos^2(\pi/6)\cos^{1/6}\alpha};$$

$$\Psi_{\pi}(\alpha) = \exp\left[\frac{1}{8\pi}\int_0^{\alpha}\frac{\pi\sin u - 4\pi\cos^{1/4}\pi\sin^{1/2}u - 2u}{\cos u}\,du\right].$$

С помощью функции $\Psi_\Phi(\alpha)$, как легко убедиться посредством написанных выше функциональных соотношений, искомая функция $\Psi(\alpha)$, удовлетворяющая всем ранее упомянутым требованиям, выражается формулой

$$\Psi(\alpha) = \Psi_\Phi(\alpha+\Phi+{}^1/_2\pi-\vartheta_+)\,\Psi_\Phi(\alpha-\Phi-{}^1/_2\pi+\vartheta_-)\times$$
$$\times\,\Psi_\Phi(\alpha+\Phi-{}^1/_2\pi+\vartheta_+)\,\Psi_\Phi(\alpha-\Phi+{}^1/_2\pi-\vartheta_-), \qquad (8)$$

или, что то же самое, формулой *

$$\Psi(\alpha) = \left[\Psi_\Phi\left(\frac{\pi}{2}\right)\right]^4\left[\cos\frac{\pi}{4\Phi}(\alpha+\Phi-\vartheta_+)\cos\frac{\pi}{4\Phi}(\alpha-\Phi+\vartheta_-)\right]\times$$
$$\times\left\{\frac{\Psi_\Phi(\alpha+\Phi-{}^1/_2\pi+\vartheta_+)\,\Psi_\Phi(\alpha-\Phi+{}^1/_2\pi-\vartheta_-)}{\Psi_\Phi(\alpha+\Phi-{}^1/_2\pi-\vartheta_+)\,\Psi_\Phi(\alpha-\Phi+{}^1/_2\pi+\vartheta_-)}\right\}.$$

Функция $\Psi(\alpha)$ входит под интеграл

$$p(r,\ \varphi) = \frac{1}{4\Phi i}\int_\gamma e^{-ikr\cos\alpha}\frac{\Psi(\alpha+\varphi)}{\Psi(\varphi_0)}\cos\frac{\pi\varphi_0}{2\Phi}\left(\sin\frac{\pi(\alpha+\varphi)}{2\Phi}-\sin\frac{\pi\varphi_0}{2\Phi}\right)^{-1}d\alpha, \qquad (9)$$

представляющий собой точное решение задачи дифракции, получаемое подстановкой (6) и (7) в (3). Если, считая $kr>0$, деформировать контур интеграции $\gamma$ в два перевальных пути $\mathrm{Re}\,\alpha = \mp\pi - \mathrm{gd}(\mathrm{Im}\,\alpha)$ **, проходящих через точки перевала $\alpha = \mp\pi$ и показанных пунктиром на рис. 2, то (9) переходит в ***

$$p(r,\varphi) = \frac{i}{4\Phi i}\int_{\gamma_1} e^{-ikr\cos\alpha}\frac{\Psi(\alpha+\varphi)\cos\frac{\pi\varphi_0}{2\Phi}\,d\alpha}{\Psi(\varphi_0)\left[\sin\frac{\pi(\alpha+\varphi)}{2\Phi}-\sin\frac{\pi\varphi_0}{2\Phi}\right]} + r_+ + r_- + \sum r_n, \qquad (10)$$

где $r$ — вычеты в полюсах подынтегрального выражения, расположенных между двумя линиями контура $\gamma_1$, т. е. в полосе $-\pi-\mathrm{gd}(\mathrm{Im}\,\alpha)<\mathrm{Re}\,\alpha<\pi-\mathrm{gd}(\mathrm{Im}\,\alpha)$. При этом предполагается, что ни один из полюсов не лежит на контуре $\gamma_1$. Поскольку возможные значения величин $\varphi$ и $\mathrm{Re}\,\varphi_0$ лежат в пределах $(-\Phi, \Phi)$, то в указанную полосу могут попадать только полюса $\alpha_n = -\varphi + (-)^n\varphi_0 + 2n\Phi$, обусловливаемые разностью синусов в знаменателе, и два полюса $\alpha_\pm = -\varphi \mp (\pi+\Phi+\vartheta_\pm)$, принадлежащие первому и второму множителям функции $\Psi(\alpha)$ (8), которую, выделяя тот или другой множитель, можно переписать в одном из видов $\Psi(\alpha) = \Psi_\Phi(\alpha \mp \Phi \mp {}^1/_2\pi \pm \vartheta_\pm)\,\Psi^{(\pm)}(\alpha)$, где через $\Psi^{(\pm)}(\alpha)$ обозначено произведение трех остальных множителей $\Psi(\alpha)$. Вычеты $r_\pm$ в полюсах $\alpha_\pm$ легко определить с помощью соотношения

$$\Psi_\Phi\left[z \mp \left(2\Phi+\frac{3\pi}{2}\right)\right] = \mp\sin\frac{\pi(\pm z)}{4\Phi}\,\mathrm{cosec}\,\frac{\pi z}{4\Phi}\,\Psi_\Phi\left(2\Phi-\frac{\pi}{2}\pm z\right),$$

---

* В работе (1) через $\Psi(\alpha)$ обозначен только множитель в фигурных скобках, остающийся регулярным при $|\mathrm{Im}\,\alpha|\to\infty$. В формуле (71) работы (3) допущена описка. Произведение косинусом, стоящее в квадратных скобках, заменено там ошибочно на $\sin[(\alpha-\Phi-\vartheta_+)\pi/4\Phi]\sin[(\alpha+\Phi+\vartheta_-)\pi/4\Phi]$.

** Гудерманиан $\mathrm{gd}\,x = \arccos(1/\mathrm{ch}\,x)$.

*** Интегральный член удовлетворяет здесь принципу погашаемости, оставаясь ограниченным при $\mathrm{Im}\,k>0$. Этим требованием обеспечивается единственность решения.

выделяющего полюс в тригонометрический множитель. С учетом того, попадают или не попадают указанные полюса в данную полосу, для соответствующих добавочных членов в правой части (10) получаем

$$r_n = (-)^n \{\Psi[(-)^n\varphi_0 + 2n\Phi]/\Psi(\varphi_0)\} \exp\{-ikr\cos[\varphi - (-)^n\varphi_0 - 2n\Phi]\}$$
при $|\varphi - 2n\Phi - (-)^n[\mathrm{gd}(\mathrm{Im}\,\varphi_0) + \mathrm{Re}\,\varphi_0]| < \pi$, $|\varphi| \leqslant \Phi$;
$r_n = 0$ при $|\varphi - 2n\Phi - (-)^n[\mathrm{gd}(\mathrm{Im}\,\varphi_0) + \mathrm{Re}\,\varphi_0]| > \pi$
$(n = \ldots, -2, -1, 0, 1, 2, \ldots)$;

$$r_\pm = C_\pm \exp[ikr\cos(\Phi \pm \vartheta_\pm \mp \varphi)] \text{ при } 0 \leqslant \Phi \mp \varphi < -\mathrm{gd}(\mathrm{Im}\,\vartheta_\pm) - \mathrm{Re}\,\vartheta_\pm;$$
$$r_\pm = 0 \text{ при } \Phi \mp \varphi > -\mathrm{gd}(\mathrm{Im}\,\vartheta_\pm) - \mathrm{Re}\,\vartheta_\pm;$$

$$C_\pm = 2\sin\frac{\pi^2}{4\Phi}\cos\frac{\pi\varphi_0}{2\Phi}\Psi_\Phi\left(2\Phi - \frac{\pi}{2}\right)\Psi^{(\pm)}[\pm(\Phi + \pi + \vartheta_\pm)]$$
$$\Psi^{-1}(\varphi_0)\left[\cos\frac{\pi(\pi + \vartheta_\pm)}{2\Phi} \mp \sin\frac{\pi\varphi_0}{2\Phi}\right]^{-1}.$$

Представляя для больших расстояний $kr \gg 1$ интеграл в (10) первым членом асимптотического разложения с помощью метода перевала, имеем

$$p(r, \varphi) \simeq \frac{\pi\cos\frac{\pi\varphi_0}{2\Phi}}{2\Phi\Psi(\varphi_0)}\left[\frac{\Psi(\varphi - \pi)}{\sin\frac{\pi(\varphi - \pi)}{2\Phi} - \sin\frac{\pi\varphi_0}{2\Phi}} - \right.$$
$$\left. - \frac{\Psi(\varphi + \pi)}{\sin\frac{\pi(\varphi + \pi)}{2\Phi} - \sin\frac{\pi\varphi_0}{2\Phi}}\right]\frac{e^{i(kr + \pi/4)}}{\sqrt{2\pi kr}} + r_+ + r_- + \sum r_n.$$

Первый член есть цилиндрическая волна, рассеянная ребром клина. Величины $r_n$ представляют падающую ($n = 0$) и отраженные волны. Величины $r_\pm$ суть возбуждаемые падающей волной поверхностные, вообще говоря затухающие, волны, уходящие вдоль граней в бесконечность. При условии $\mathrm{Re}\,\vartheta_\pm = 0$. $\mathrm{Im}\,\vartheta_\pm < 0$, что в акустическом случае соответствует чисто упругому импеданцу, эти волны становятся незатухающими.

Если из бесконечности падает поверхностная волна, что соответствует частному случаю $\varphi_0 = \Phi - \vartheta_\pm$ или $\varphi_0 = -\Phi + \vartheta_-$ ($\mathrm{Im}\,\vartheta_\pm < 0$), то величины $C_\pm$ представляют собой амплитудные коэффициенты соответственно отражения поверхностной волны и ее пропускания на другую грань. При целых значениях параметра $m = \pi/4\Phi$ уходящих поверхностных волн не образуется, за исключением тех случаев, когда такая волна является в то же время точным отражением от другой грани падающей волны. Заметим попутно, что, как это следует из написанного выше представления $\Psi_{\pi/4m}(\alpha)$ и (10), для таких углов раствора решение $p(r, \varphi) = \sum r_n$, соответствующее геометрическому приближению, является точным, так как интеграл в (10) исчезает из-за периодичности подынтегрального выражения.

Следует отметить, что впервые возбуждение поверхностной волны падающей плоской волной на полуплоскости $\varphi = \Phi$ с заданным значением $\vartheta_+$ было точно рассмотрено иным методом В. А. Фоком для случая $\Phi = \frac{1}{2}\pi$, $\vartheta_- = 0$.

Акустический институт
Академии наук СССР

Поступило
31 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. Д. Малюжинец, Некоторые обобщения метода отражений в теории дифракции синусоидальных волн, Автореферат докторской диссертации, ФИАН, 1950. [2] Г. Д. Малюжинец, ДАН, **78**, № 3, 439 (1951). [3] Г. Д. Малюжинец, Акустич. журн., **1**, №№ 2 и 3 (1955); (опечатки, 2, № 2 (1956)). [4] Г. Д. Малюжинец, ДАН, **118**, № 6 (1958). [5] В. А. Фок, Матем. сборн., **14** (56), № 1—2 (1944).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

ФИЗИКА

В. Н. ЕГОРОВ, В. Н. КОЛЕСНИКОВ и Н. Н. СОБОЛЕВ

# К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА В АТМОСФЕРЕ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

*(Представлено академиком Д. В. Скобельцыным 2 IV 1958)*

Подавляющее большинство работ, посвященных исследованию низкоточного дугового разряда, выполнено в атмосфере воздуха. Существование термического равновесия в этом случае установлено бесспорно. Но до сих пор неясно, является ли равновесной плазма дугового разряда в атмосфере инертных газов. Все авторы, экспериментировавшие с таким разрядом, априори принимают, что в нем существует равновесие и что, следовательно, его можно характеризовать температурой (см., например, [1–4], а также цитированные там работы). С другой стороны, высказывалось предположение [5,6], что плазма дугового разряда в атмосфере очень чистых инертных газов может оказаться неравновесной вследствие малости эффективных сечений благородных атомов по сравнению с сечениями атомов металлов для соударений второго рода с электронами. Окончательно решить вопрос о существовании термического равновесия можно было бы, исследовав распределение участвующих в разряде атомов по возбужденным уровням, которое в равновесной плазме должно подчиняться закону Больцмана:

$$\lg \frac{N_0}{g_0} - \lg \frac{N_i}{g_i} = 5040 \frac{E_i}{T},$$

где $N$ — заселенность уровня; $g$ — его статистический вес; $E$ — энергия возбуждения в электронвольтах; $T$ — равновесная температура плазмы. Таким образом, если по оси абсцисс отложены значения $E_i$, а по оси ординат $\lg \frac{N_i}{g_i}$, то для всех уровней, включая и основной, точки должны укладываться на одну прямую. По наклону прямой можно найти $T$.

Мы начали исследование с дуги постоянного тока, горящей между чистыми угольными электродами при силе тока 4 а в атмосферах гелия и аргона с примесью водорода и неона (давление равнялось атмосферному). Измерялись абсолютные и относительные интенсивности 3 линий водорода ($H_\alpha$, $H_\beta$, $H_\gamma$), 8 линий гелия и 14 линий неона, для которых известны вероятности переходов. Исследовалось также распределение интенсивностей этих линий по радиусу дугового столба. Точность вычисленного значения абсолютной или относительной заселенности некоторого уровня практически равна той точности, с которой измерена абсолютная или относительная интенсивность соответствующей линии, и составляет 30% для абсолютной заселенности и 7—10% для относительной. $N_0$ практически равно полному числу атомов данного сорта $N$; в свою очередь, $N = 291\, n/T_2$, где $n$ — концентрация атомов данного сорта при 18° С, которая, как правило, нам была известна. Так как температура газа $T_2$ в низкоточной дуге заведомо лежит в пределах от $2 \cdot 10^3$ до $2 \cdot 10^4$ °К, то $N_0$ мы сможем оценить, во всяком случае, с точностью до порядка величины.

Остановимся на основных экспериментальных результатах.

1) На рис. 1 нанесены полученные нами значения $\lg \frac{N_i}{g_i}$ для водорода гелия и неона в том случае, когда дуга горела в смеси этих газов (95% He, 5% Ne, 0,01% $H_2$), для водорода и гелия (дуга в чистом гелии с примесью ~0,01% $H_2$) и для гелия (дуга в техническом гелии: ~98% He, ~1% $H_2$).

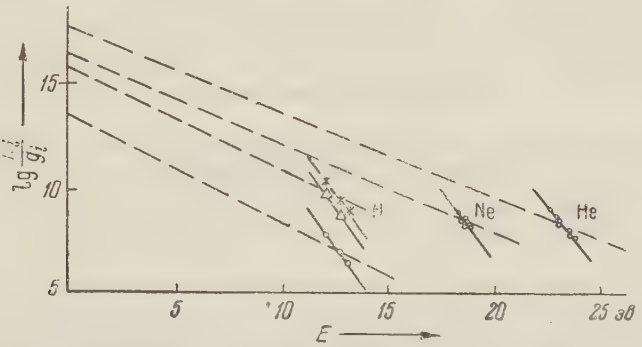



Рис. 1. Заселенность возбужденных уровней атомов H, He и Ne. Пунктирные прямые проходят (на оси ординат) через вычисленные значения $\lg \frac{N_0}{g_0}$

Во всех случаях заселенности уровней водорода и гелия практически не изменялись. На этом же графике нанесены данные, полученые А. К. Сухованченко для водорода: звездочками — дуга в техническом гелии и треугольниками — дуга в чистом аргоне с примесью ~0,2% $H_2$. Величина максимальной ошибки практически равна толщине проведенных на графике линий.

Из графика видно, что экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые, но эти прямые не проходят через $\lg \frac{N_0}{g_0}$, а пересекают ось ординат в точке, которой соответствует давление в десятки миллиардов атмосфер. Пунктиром нанесены прямые, проходящие приблизительно через середину группы экспериментальных точек и через $\lg \frac{N_0}{g_0}$. Наклон этих прямых соответствует ~$11 \cdot 10^3$ °K. Наклоны фактически полученных прямых (для возбужденных уровней) совпадают для всех атомов и дают температуру ~ $3{,}5 \cdot 10^3$° K. Ясно, что при столь низкой температуре термическое возбуждение инертных газов и водорода практически отсутствует. Таким образом, распределение атомов H, He и Ne по возбужденным уровням не подчиняется закону Больцмана, а механизм возбуждения атомов не является термическим.

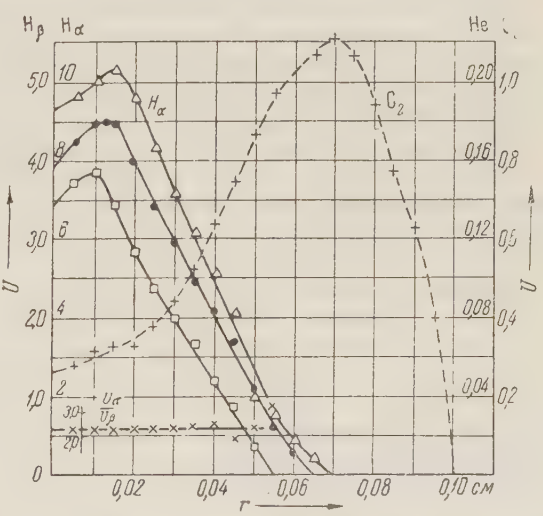



Рис. 2. Распределение интенсивностей линий H, He и полосы $C_2$ по радиусу дугового столба при силе тока 4 а. Отношение интенсивностей линий $H_\alpha$ и $H_\beta$ (горизонтальная прямая) не зависит от $r$.

2) На рис. 2 показано распределение по радиусу дугового столба интенсивностей линий водорода, линии гелия λ 5876 Å и полосы $C_2$ λ 5165 Å. Ха-

рактерной особенностью является факт одновременного возбуждения в центре дуги линий гелия (энергия возбуждения $\sim 23$ эв) и полос $C_2$ (энергия диссоциации 5,6 эв). В центре дуги довольно интенсивно возбуждаются также молекулярные полосы CN, CH и $H_2$. Если бы механизм возбуждения линий He, Ne, Ar и H был термическим, то все молекулы в зоне заметного свечения этих линий были бы практически полностью диссоциированными.

3) Полуширина линий водорода во всех экспериментах у нас меньше 2—3Å. Это говорит о малой концентрации ионов (электронов) в разряде, а следовательно, и о низкой температуре газа. Напомним, что при температурах газа $\sim 10^4$ °K полуширина линий водорода (серии Бальмера) составляет 10—15 Å.

Все перечисленные факты с непреложностью говорят о том, что в столбе низкоточной дуги, горящей между угольными электродами при нормальном давлении в атмосфере инертных газов, нет термического равновесия.

Напомним, что в работах ([5], [6]) возможность отсутствия равновесия была обусловлена малостью эффективных поперечников благородных атомов для тушащих соударений с электронами. Расчеты показывают, что они действительно на 1—2 порядка меньше соответствующих сечений для атомов металлов, N и O. Однако учета только одного этого фактора еще недостаточно для понимания особенностей дугового разряда в атмосфере инертных газов. Необходимо также учесть, что резонансное излучение благородных атомов и водорода практически целиком поглощается в самом столбе — следовательно, энергия, теряемая в столбе на излучение, очень мала. По-видимому, в столбе дуги одновременно действуют два основных механизма возбуждения атомов: фотовозбуждение с основного уровня и ступенчатое возбуждение с метастабильных уровней при столкновениях с электронами, а также фотоионизация с последующей рекомбинацией, причем атом оказывается возбужденным. Указанные процессы позволяют трактовать полученное нами значение $T = 3{,}5 \cdot 10^3$ °K как «температуру» электронного газа. Возможно, она равна кинетической «температуре» атомов и молекул в столбе дугового разряда. В настоящее время мы проводим соответствующие расчеты.

Определенное влияние в сторону приближения к равновесию могут оказать атомы металлов, вводимые в разряд, а также повышение концентрации электронов путем резкого увеличения силы тока в разряде. Эти исследования ведутся нами и сейчас.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
24 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] C. G. Suits, Phys. Rev., **52**, 245 (1937). [2] B. L. Vallee, M. R. Baker, J. Opt. Soc. Am., **46**, 77 (1956). [3] К. Н. Мочалов, Е. Л. Рафф, ЖТФ, **26**, 505 (1956). [4] Э. Н. Винниченко, А. Н. Зайдель, Вестн. ЛГУ, № 10 (1956). [5] M. J. Druyvesteyn, W. de Groot, Physica, **12**, 153 (1932). [6] L. S. Ornstein, H. Brinkman, Physica, **1**, 797 (1934).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*ФИЗИКА*

В. А. ЛАБЗИН и В. И. ЛИХТМАН

# ПОЛЗУЧЕСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЦИНКА В ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

*(Представлено академиком П. А. Ребиндером 31 III 1958)*

Работами П. А. Ребиндера, В. И. Лихтмана и их сотрудников показано, что легкоплавкие металлические расплавы вызывают значительное снижение прочности и пластичности монокристаллов более тугоплавких металлов ([1–3]). В этих опытах, проводившихся в условиях постоянной скорости растяжения монокристаллических проволок цинка и кадмия, в качестве поверхностно-активных расплавов легкоплавких металлов использовались жидкие олово, свинец, сплавы олова со свинцом и ртуть.

В более ранних работах ([4]) по влиянию обычных органических поверхностно-активных веществ на ползучесть металлических монокристаллов было обнаружено, что скорость ползучести значительно возрастает в результате адсорбции поверхностно-активных молекул, содержащихся в окружающей среде. В связи с этим значительный интерес представляет изучение ползучести металлических монокристаллов в таких сильно поверхностно-активных средах, какими являются расплавы легкоплавких металлов.

В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллы цинка, на которых нами изучались закономерности действия легкоплавких расплавов в условиях растяжения с постоянной скоростью деформации. В качестве поверхностно-активной среды были выбраны олово и свинец, а также сплавы этих металлов в различных соотношениях.

Легкоплавкий металл наносился на поверхность монокристаллов цинка в виде тонкого покрытия методом электролитического осаждения. Толщина этого покрытия составляла 3—5 $\mu$. Сплавы олова со свинцом на поверхности цинка получались таким же методом в результате дозировки соответствующих количеств олова и свинца в покрытии.

Ползучесть монокристаллических проволок цинка как в отсутствие поверхностно-активного металлического покрытия, так и с покрытием, изучалась в широком интервале температур от комнатной до 350—400°. Постоянное растягивающее напряжение выбиралось с таким расчетом, чтобы оно составляло примерно 0,7—0,8 от предела текучести данного монокристалла при температуре испытания. Монокристаллы выращивались из чистого цинка (99,99 Zn) методом зонной кристаллизации, разработанным в нашей лаборатории ([4]).

При низких температурах (до расплавления поверхностных покрытий) поверхностные покрытия значительно замедляют скорость установившейся ползучести, что связано с торможением процесса сдвигообразования вдоль плоскостей скольжения в результате наличия на поверхности монокристалла тонкой поликристаллической пленки ([5]). В присутствии оловянного покрытия, начиная с 250°, наблюдается значительное возрастание скорости установившейся ползучести монокристаллов цинка. На рис. 1 приведены графики ползучести монокристаллов цинка при температуре 350° в инертной газовой среде (азоте) и в тех же условиях, но при наличии на поверхности цинка тонкой пленки олова. Скорость установившейся ползучести $v_m$ возрастает

в присутствии оловянного покрытия в 15 раз. В табл. 1 приведены данные по изменению скорости установившейся ползучести монокристаллов цинка при различных температурах испытания.

Свинцовое покрытие, наносимое на монокристаллы цинка в виде тонкой пленки, снижает скорость установившейся ползучести при всех температурах испытаний. В табл. 1 приведены соответствующие данные. Ранее нами было установлено, что расплавленный свинец является инактивной средой по отношению к цинку ([2]), не вызывающей изменения прочности и пластичности цинковых монокристаллов в условиях растяжения с постоянной скоростью деформации.

Таблица 1

Скорость установившейся ползучести монокристаллов цинка при испытании в инертном газе $(v_m)_0$ и при наличии тонкой пленки олова или свинца на поверхности монокристаллов $(v_m)_a$

| $t$, °C | $P$, Г·мм$^{-2}$ | $(v_m)_0 \cdot 10^4$, мин$^{-1}$ | $(v_m)_a \cdot 10^4$, мин$^{-1}$ | $(v_m)_a / (v_m)_0$ |
|---|---|---|---|---|
| Пленка олова | | | | |
| 200 | 76 | 0,7 | 0,2 | 0,3 |
| 280 | 51 | 1,7 | 10 | 6,0 |
| 350 | 19 | 1,0 | 15 | 15,0 |
| Пленка свинца | | | | |
| 300 | 45 | 3,0 | 1,9 | 0,6 |
| 400 | 19 | 11,0 | 5 | 0,45 |

То обстоятельство, что расплавленная пленка свинца при 400° снижает скорость установившейся ползучести монокристаллов цинка, связано, по-видимому, с незначительным растворением цинка в расплавленном свинце и с заглаживанием в результате этого опасных поверхностных дефектов. В присутствии оловянного покрытия этот эффект также имеет место, но он не выявляется из-за высокой поверхностной активности олова.

В табл. 2 приведены данные для скорости установившейся ползучести монокристаллов цинка, покрытых сплавами олова со свинцом в различных концентрациях.

На рис. 2 приведен график зависимости величины эффекта изменения скорости установившейся ползучести $\frac{(v_m)_a}{(v_m)_0}$ от содержания олова в сплаве

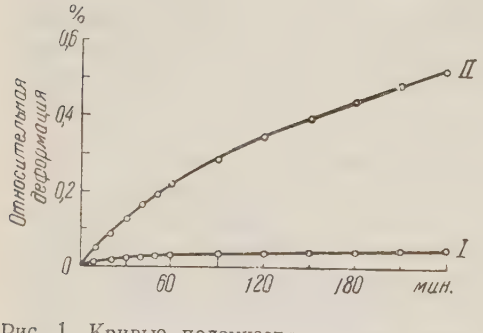



Рис. 1. Кривые ползучести монокристаллов цинка: *I* — непокрытого оловом, *II* — покрытого оловом. $t = 350°$, $P = 19{,}1$ Г/мм$^2$

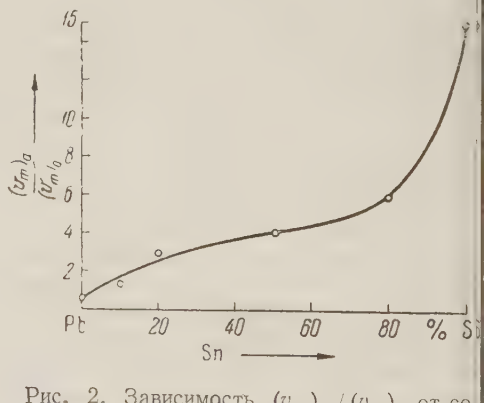



Рис. 2. Зависимость $(v_m)_a / (v_m)_0$ от содержания Sn в сплаве

ве Pb — Sn. С ростом концентрации поверхностно-активного компонента — олова растет и величина эффекта, достигающая максимума при 100% содержании олова.

Таким образом, результаты проведенного нами исследования полностью согласуются с ранее полученными данными по возрастанию скорости ползучести металлических монокристаллов в поверхностно-активной среде.

Расплав олова, являющийся весьма сильным поверхностно-активным веществом для цинка (а также и для различных углеродистых и легирован-

ных сталей), резко понижает уровень нормальных напряжений отрыва в условиях растяжения с постоянной скоростью деформации, что приводит

Таблица 2

Скорость установившейся ползучести при 350° монокристаллов цинка, покрытых сплавами олова со свинцом в различных концентрациях

| Сплав | $(v_m)_0 \cdot 10^4$ мин$^{-1}$ без покрытия | $(v_m)_a \cdot 10^4$ мин$^{-1}$ с покрытием | $(v_m)_a/(v_m)_0$ |
|---|---|---|---|
| 90% Pb — 10% Sn | 1,3 | 1,7 | 1,3 |
| 80% Pb — 20% Sn | 1,0 | 3,0 | 3,0 |
| 50% Pb — 50% Sn | 1,1 | 4,5 | 4,0 |
| 20% Pb — 80% Sn | 3,3 | 20,0 | 6,0 |

к значительному снижению пластичности (величины деформации до разрушения) и прочности ([2]). Однако в условиях ползучести, когда действующее на металл постоянное напряжение ниже, чем напряжение хрупкого отрыва, в присутствии поверхностно-активного расплава проявляется адсорбционный эффект пластифицирования, выражающийся в значительном возрастании скорости ползучести металла.

Саратовский педагогический институт
Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
5 III 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова, ДАН, **111**, 6, 1278 (1956). [2] В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова, Л. С. Брюханова, ДАН, **120**, № 4 (1958). [3] В. Н. Рожанский, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, ДАН, **116**, № 5, 769 (1957). [4] В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Г. В. Карпенко, Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов, Изд. АН СССР, 1954; П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, ДАН, **32**, № 2 (1941). [5] В. И. Лихтман, Б. М. Масленников, ДАН, **67**, № 1, 93 (1949). [6] В. И. Лихтман, В. С. Островский, ДАН, **93**, № 1, 105 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*ФИЗИКА*

Академик АН БССР Б. И. СТЕПАНОВ и В. П. ГРИБКОВСКИЙ

# ПОГЛОЩЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА

Изучение оптических свойств квантового гармонического осциллятора имеет принципиальное значение для выяснения степени соответствия классической и квантовой теорий. В литературе встречаются лишь отдельные попытки их сопоставления. В некоторых случаях выводы квантовой теории, относящиеся к системе с двумя энергетическими уровнями, сравниваются с выводами классической теории электрического диполя, что, разумеется, не всегда оправдано. Иногда расхождение результатов двух теорий рассматривается как недостаток классической теории, тогда как на самом деле оно связано с различием исследуемых моделей вещества. На это обстоятельство неоднократно обращал внимание Л. И. Мандельштам ([1]).

В данной работе проводится квантовомеханический расчет мощности поглощения и люминесценции света линейным гармоническим осциллятором. В результате расчета показано, что все выводы классической теории, относящиеся к интегральным поглощению и люминесценции гармонического осциллятора, совпадают с выводами, полученными в рамках квантовой теории. При вычислении мощности поглощения и люминесценции использованы значения вероятностей переходов между различными энергетическими уровнями, даваемые квантовой механикой ([2]). Вероятность вынужденного (индуцированного) перехода с колебательного уровня $v'$ на уровень $v$ равна $B_{v'v}s$, где $s$ — плотность возбуждающей радиации, а $B_{v'v} = B_0' |\mathbf{D}_{v'v}|^2$ — коэффициент Эйнштейна, пропорциональный квадрату соответствующего матричного элемента дипольного момента, причем

$$D_{v'v} = er_{v'v} = e\sqrt{\frac{h}{4\pi^2 m\nu_0}}\left(\sqrt{\frac{v}{2}}\,\delta_{v-1,\,v'} + \sqrt{\frac{v+1}{2}}\,\delta_{v+1,\,v'}\right). \qquad (1)$$

Здесь $e$ — заряд электрона. Коэффициенты $B_{v'v}$ можно выразить через номер уровня и постоянную $B_0$ по формуле

$$B_{v,\,v+1} = B_{v+1,\,v} = (v+1)\,B_0, \qquad (2)$$

где

$$B_0 = \frac{\pi e^2}{3mh\nu} \qquad (3)$$

коэффициент Эйнштейна для вынужденных переходов между нулевым и первым уровнями. Используя соотношение Эйнштейна между вероятностями спонтанных и вынужденных переходов, получим

$$A_{v,\,v-1} = vA_0, \qquad (4)$$

где

$$A_0 = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{3mc^3} \qquad (5)$$

вероятность самопроизвольного перехода с первого уровня на нулевой уровень.

Рассмотрим совокупность гармонических осцилляторов, взаимодействующих с внешним излучением плотности $s$. Следует учесть также, что осцил-

ляторы находятся в поле теплового излучения плотности $u$. Как показано в ([3]), в некоторых случаях, особенно в инфракрасной области спектра, фон теплового испускания имеет существенное значение, и его нельзя не учитывать. В общем случае распределение осцилляторов по энергетическим уровням $n_v(t)$ меняется со временем и удовлетворяет следующей системе дифференциальных уравнений:

$$\frac{d}{dt} n_v(t) = -n_v(t)\,[A_{v,\,v-1} + B_{v,\,v-1}(u+s) + B_{v,\,v+1}(u+s)] + \\ + n_{v+1}(t)\,[A_{v+1,\,v} + B_{v+1,\,v}(u+s)] + n_{v-1}(t)\,B_{v-1,\,v}(u+s). \qquad (6)$$

Обычно при вычислении интенсивности поглощения и люминесценции света квантовой системы используется явный вид функции распределения $n_v(t)$. В случае гармонического осциллятора мощность поглощения и люминесценции можно определить без непосредственного решения уравнений (6) *.

Следуя ([5,6]), вынужденное испускание будем рассматривать как отрицательное поглощение. Тогда мощность поглощения $N$ осцилляторов выразится суммой

$$W_{\text{погл}} = \sum_{v=0}^{\infty} h\nu\,[n_v(t)\,B_{v,\,v+1}\,s - n_{v+1}(t)\,B_{v+1,\,v}\,s]. \qquad (7)$$

Так как, согласно (2), $B_{v,\,v+1} - B_{v,\,v-1} = B_0$, то суммирование по $v$ дает

$$W_{\text{погл}} = NB_0 sh\nu. \qquad (8)$$

Подставляя в (8) значение $B_0$ из (3), получим

$$W_{\text{погл}} = N\frac{\pi e^2}{3m}s. \qquad (9)$$

Как видно из (9), мощность поглощения гармонического осциллятора не зависит от функции распределения и фона теплового испускания, а следовательно, и от температуры окружающей среды. Линейная зависимость $W_{\text{погл}}$ от плотности возбуждающего света $s$ свидетельствует о точном выполнении закона Бугера. Кроме того, необходимо заметить, что в формулу для мощности поглощения не входит постоянная Планка $h$ и коэффициент упругости осциллятора $k$.

В классической теории мощность поглощения $N$ гармонических осцилляторов задается тем же выражением (9) (см. формулу (1,21) в ([5])).

С другой стороны, коэффициент поглощения системы частиц с двумя уровнями (или любой другой системы с неравноотстоящими уровнями энергии или конечным числом уровней) зависит как от плотности возбуждающего света, так и от температуры. В этом пункте обнаруживается явное расхождение с выводами классической электродинамики. Однако оно обусловлено лишь тем, что система с двумя уровнями энергии не является квантовым аналогом классического гармонического осциллятора.

Мощность люминесценции $N$ гармонических осцилляторов с учетом фона теплового испускания можно записать в виде

$$W_{\text{люм}}(t) = \sum_{v=1}^{\infty} [n_v(t)\,(A_{v,\,v-1} + B_{v,\,v-1}\,u)\,h\nu - n_{v-1}(t)\,B_{v-1,\,v}\,uh\nu]. \qquad (10)$$

Выражение в квадратичных скобках дает мощность люминесценции при переходах между двумя соседними уровнями ([7]). Продифференцируем (10) по времени:

$$\frac{d}{dt} W_{\text{люм}}(t) = h\nu \sum_{v=1}^{\infty} A_{v,\,v-1}\frac{d}{dt} n_v(t). \qquad (11)$$

---

* В работе ([4]) значения $n_v(t)$ получены в явном виде. Там же содержатся некоторые дополнительные сведения, относящиеся к теме настоящего сообщения.

Учитывая (6), формулу (11) легко представить в виде дифференциального уравнения относительно $W_{\text{люм}}(t)$:

$$\frac{d}{dt} W_{\text{люм}}(t) + A_0 W_{\text{люм}}(t) = A_0 N B_0 sh\nu. \tag{12}$$

Решение (12) при постоянном $s$ имеет вид

$$W_{\text{люм}}(t) = Ce^{-A_0 t} + NB_0 sh\nu. \tag{13}$$

Если в начальный момент времени $t = 0$ люминесценция отсутствовала, то $C = -NB_0 sh\nu$. В этом случае (13) дает закон разгорания люминесценции

$$W^{\text{раз}}_{\text{люм}}(t) = NB_0 sh\nu (1 - e^{-A_0 t}). \tag{14}$$

Полагая в (14) $t \to \infty$, найдем значение мощности люминесценции при стационарном режиме облучения

$$W^{\text{стац}}_{\text{люм}} = NB_0 sh\nu = N \frac{\pi e^2}{3m} s. \tag{15}$$

Как видно из (9) и (15), мощность люминесценции при стационарном режиме равна мощности поглощения и точно совпадает с соответствующей величиной классической теории ([5]).

Если в качестве начальных условий взять значение $W^{\text{стац}}_{\text{люм}}$ для стационарного режима и положить в (13) $s = 0$, то нетрудно получить закон затухания люминесценции

$$W^{\text{зат}}_{\text{люм}}(t) = NB_0 sh\nu e^{-A_0 t} = N \frac{\pi e^2}{3m} s e^{-8\pi^2 e^2 \nu^2 t / 3mc^3}. \tag{16}$$

Выражение (16) тождественно классическому закону затухания свечения гармонического осциллятора, так как классическая константа затухания равна $2\gamma = 8\pi^2 e^2 \nu^2 / 3mc^3$.

Таким образом, окончательные выводы классической и квантовой теории, относящейся к интегральному поглощению и испусканию гармонического осциллятора, не просто соответствуют, а полностью совпадают друг с другом.

Следует отметить, что гармонический осциллятор в силу своих специфических свойств (эквидистантность энергетических уровней, правило отбора, линейная зависимость вероятностей переходов от номера уровней) часто ведет себя как система частиц с двумя уровнями энергии. Это проявляется в экспоненциальности законов затухания и разгорания флуоресценции и в сходстве, а иногда и полном тождестве выражений для мощности поглощения падающего света. Действительно, формула (9), полученная в результате учета отрицательного поглощения и переходов со всех энергетических уровней, совпадает по существу с выражением, которое можно получить для мощности поглощения системы частиц с двумя уровнями, если условно считать, что все $N$ частиц находятся в невозбужденном состоянии.

При достаточно низких температурах (для электронных уровней при комнатных) и обычных интенсивностях падающего потока подавляющее большинство осцилляторов находится в невозбужденном состоянии, и поэтому существенна только первая пара уровней. Населенность более высоких энергетических уровней ничтожно мала, и они не оказывают влияния на процессы поглощения и люминесценции. В этом случае применение для любых расчетов модели двух уровней и применение модели гармонического осциллятора приводит к аналогичным результатам. Если же вещество находится при высоких температурах и, следовательно, имеется большое число возбужденных частиц, то применение моделей двух уровней вместо гармонического осциллятора недопустимо.

В монографии ([8]), а также во многих других литературных источниках формула (9) получена приближенно. При ее выводе неявно предполагается,

что все частицы находятся на нулевом уровне и рассматриваются переходы только между двумя уровнями. Такое предположение справедливо лишь при температуре абсолютного нуля и для первых моментов возбуждения, и поэтому общие выводы о совпадении результатов квантовой и классической теорий, сделанные в этих работах, не были достаточно обоснованы.

Институт физики и математики
Академии наук БССР

Поступило
24 IV 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. И. Мандельштам, Полн. сбор. тр., 5, Изд. АН СССР, 1950. [2] Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, 1949. [3] Б. И. Степанов, ДАН, 99, 971 (1954). [4] В. П. Грибковский, П. А. Апанасевич, Б. И. Степанов, Тр. Инст. физ. и матем. АН БССР, в. 3 (1958). [5] Б. И. Степанов, Люминесценция сложных молекул, Изд. АН БССР, 1955. [6] С. Э. Фриш, Усп. физ. наук, 53, 512 (1951). [7] М. Н. Аленцев, В. В. Антонов-Романовский, Б. И. Степанов, М. В. Фок, ЖЭТФ, 28, 253 (1955). [8] В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, ИЛ, 1956.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*БИОФИЗИКА*

И. М. ВАСИЛЬЕВ, ЦИНЬ СУ-ЮНЬ и Н. Д. РЫБАЛКА

# ДЕЙСТВИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ ХЛОРОФИЛЛА И ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ В ЛИСТЬЯХ ПШЕНИЦЫ

*(Представлено академиком А. Л. Курсановым 1 IV 1958)*

Содержание хлорофилла. В опытах с облучением растений всегда обнаруживается изменение в окраске листьев. При достаточно больших дозах облучения, когда рост полностью подавляется (для проростков пшеницы 3000 r и выше), уже через неделю листья из светло-зеленых становятся темно-зелеными. Можно было предполагать, что причиной этих изменений являются изменения в содержании хлорофилла. Ниже приводятся результаты опытов, проведенных для проверки этого предположения.

Семена озимой пшеницы 599 проращивались в водопроводной воде и на вторые сутки раскладывались на плексигласовых сетках на чашках Коха, наполненных доверху питательным раствором Кнопа. Рост растений происходил в люминостате при постоянном освещении (лампы ДС-30) и температуре 23±2°. В 4-суточном возрасте проростки в части чашек облучались при помощи аппарата РУМ-3 при условиях 15 ма, 180 кв, при мощности дозы 480 или 530 r/мин, без фильтра. Дозы облучения 1000, 3000 и 5000 r. Определение содержания хлорофилла производилось по Годневу ([1]) через 4, 13 и 14 дней после облучения. При дозе облучения 1000 r рост растений не был полностью подавлен, при дозах 3000 и 5000 r подавление роста было полное.

Как видно из табл. 1, после облучения растений дозой 1000 r изменения содержания хлорофилла были сравнительно небольшие. После облучения дозой 5000 r уже на 4-й день содержание хлорофилла в листьях увеличилось, и это увеличение оказалось еще более значительным в дальнейшем. Облучение дозой 3000 r на 14-й день дало также значительное увеличение содержания хлорофилла в листьях.

Таким образом, в результате облучения растений подавляющими рост дозами в листьях накапливается хлорофилл. Но, как было показано раньше ([2]), непосредственной причиной увеличения содержания хлорофилла у облученных растений является не само облучение, а вызванное им подавление роста растений.

Содержание гемицеллюлоз. В 1934 г. Бенедиктом и Керстеном ([3]) было показано, что после облучения намоченных семян пшеницы небольшими дозами рентгеновских лучей диастатическая активность клеток увеличивается и в проростках накапливаются сахара*. При повышении дозы облучения происходит обратный процесс.

В отличие от семян, в вегетативных органах пшеницы крахмал как запасный продукт отсутствует, его роль выполняет сахароза. Но всегда имеется значительное количество другого подвижного полиуглевода — гемицеллюлозы. В связи с этим мы предприняли изучение действия рентгеновского облучения на гемицеллюлозы (см. табл. 2).

*Доза измерялась продолжительностью облучения в секундах. Условия облучения: 10 ма, 18 кв, фильтры: алюминий 0,035 мм и целлофан 0,04 мм. Диастатическая активность повышалась при облучении 5 сек., содержание сахаров увеличилось с 90 до 100 мг на 1 г сухого веса проростков, выращиваемых 7 дней в темноте.

Таблица 1

Изменения содержания хлорофилла в листьях озимой пшеницы 599 под влиянием рентгеновского облучения (в мг на 1 г сырого веса)

| Варианты опыта | 4-й день после облуч. | | 13-й день после облуч. | | 13-й день после облуч. | | 14-й день после облуч. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | среднее | разница | среднее | разница | среднее | разница | среднее | разница |
| Необлуч. | 1,038±0,20 | — | 1,083±0,25 | — | 0,918±0,27 | — | 0,890±0,00 | — |
| Облуч. 1000 г | 1,181±0,15 | 0,143±0,25 | 1,240±0,00 | 0,157±0,25 | 1,360±0,30 | 0,442±0,40 | 1,060±0,03 | 0,170±0,03 |
| » 3000 » | - | — | — | — | — | — | 1,780±0,11 | 0,890±0,11 |
| » 5000 » | 1,751±0,07 | 0,713±0,21 | 2,285±0,66 | 1,202±0,26 | 2,030±0,04 | 1,112±0,27 | — | — |

Таблица 2

Изменения содержания гемицеллюлоз в листьях озимой пшеницы 599 под влиянием рентгеновского облучения (в мг на 1 г сухого веса)

| Варианты опыта | Опыт № 1 | Опыт № 2 | Опыт № 3 | Опыт № 4 | Опыт № 5 | Опыт № 6* | Опыт № 7* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Необлуч. | 108,0±5,0 | 132,7±4,0 | 136,8±2,9 | 146,7±2,5 | 107,1±0,9 | 121,4±5,1 | 86,9±5,0 |
| Облуч. 3000 г | 89,2±0,0 | 123,2±3,9 | 108,8±1,6 | — | 96,8±5,4 | 100,3±1,5 | 74,1±0,7 |
| » 5000 » | 87,9±0,2 | 117,9±1,3 | 111,7±0,7 | 130,4±0,1 | — | — | — |

* В опытах №№ 6 и 7 у опытных и контрольных растений в день облучения были удалены зерновики.

Объект исследования, условия облучения и выращивания растений были такие же, как и при определении содержания хлорофилла.

Анализ гемицеллюлоз проводился так. Сухие листья растирались до тонкого порошка ($^1/_4$ мм). Навески порошка по 200 мг экстрагировались для удаления сахаров, и хорошо отмытый от сахаров остаток обрабатывался 2% HCl на водяной бане в течение 3 часов. Дальнейшие операции по определению сахаров, образовавшихся из гемицеллюлоз, проводились по методу Хагедорна и Иенсена. Техника этих определений была описана раньше ([4]).

Сведенные в таблице опыты проведены в разное время. Тем не менее, во всех опытах под влиянием облучения растений содержание гемицеллюлоз в листьях снижалось. Каких-либо определенных различий в действии доз облучения в 3000 r и 5000 r не выявилось.

Описанные опыты вскрывают важную сторону действия ионизирующих излучений на растения — деполимеризации сложных углеводов. Процесс деполимеризации последнее время стал предметом специального внимания в радиобиологии ([5]).

Институт биологической физики
Академии наук СССР

Поступило
3 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Т. Н. Годнев, Строение хлорофилла и методы его количественного определения, Минск, 1952. [2] И. М. Васильев, ДАН, **116**, № 1 (1957). [3] H. M. Benedickt, H. Kersten, Plant Physiol., 9, № 1, 173 (1934). [4] И. М. Васильев, Тр. прикл. бот., генет. и селекц., **27**, № 5, 47 (1931). [5] А. М. Кузин, Изв. АН СССР, сер. биол., № 3, 273 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*КРИСТАЛЛОГРАФИЯ*

А. А. ПОПОВА

# ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ФЕРРИТОВ МЕТОДОМ ВЕРНЕЙЛЯ

*(Представлено академиком А. В. Шубниковым 17 II 1958)*

Исследования свойств ферритовых материалов до настоящего времени проводятся преимущественно на поликристаллических образцах или на мелких кристаллах, выращенных в расплаве раствора.

В Институте кристаллографии АН СССР получены монокристаллы ферритов методом Вернейля ([1,2]) в кислородо-водородном пламени*. С этой целью применен кристаллизационный аппарат конструкции С. К. Попова ([3]).

Исходным материалом служила шихта, приготовленная прокаливанием смеси железоаммиачных квасцов и сернокислых солей двухвалентных металлов. Выращены кристаллы из шихт, содержащих различное количество окислов Mn, Co, Ni, Zn, Mg — Mn, Mn — Zn и Ni — Zn. Размеры кристаллов: диаметр до 7—8 мм, $l$ до 50 мм (рис. 1), в отдельных случаях до 90 мм. Отношение $H_2 : O_2$ в пламени составляло при этом 0,7 — 1 по объему.

Рис. 1. Монокристалл Mn-феррита (н. в.)

Монокристальность образцов подтверждена рентгеновскими и гониометрическими исследованиями. Последние показали, что при самопроизвольной кристаллизации в оптимальных условиях ферритов Mn и Co направление роста кристаллов совпадает преимущественно с направлениями: у кристаллов Mn — с [111], у Co с [110].

Твердость кристаллов 6—6,5 по шкале Мооса.

В целях установления степени однородности по длине, кристаллы подвергались химическому анализу. Для исследования были взяты два монокристалла Mn-феррита по $7 \times 7 \times 45$ мм, имеющие состав, близкий к стехиометрическому, но с незначительным избытком марганца. Вершины (5 мм), средние и нижние части (по 10 мм) кристаллов отрезались «алмазной» пилой, каждый кусочек в отдельности размельчался и затем навески растворялись в горячей HCl.

Таблица 1

| № кристалла | Часть кристалла | $Mn_3O_4$, % | $F^{++}$, % |
|---|---|---|---|
| 1 | Нижняя | 1,30 | Нет |
| | Средняя | 1,27 | Нет |
| | Вершина | Следы | Нет |
| 2 | Нижняя | 1,51 | Нет |
| | Средняя | 1,48 | Нет |
| | Вершина | Нет | Следы |

Учитывая ранее проведенные исследования ([4,5]) анализ ограничивался определением содержания $Mn_3O_4$ и $Fe^{++}$. Результаты анализа приведены в табл. 1 (повторность двухкратная).

* Работа проведена при участии А. С. Жаворонкиной и И. И. Каргина.

Как следует из приведенных данных, кристаллы по составу достаточно однородны, хотя наблюдается слабая тенденция к увеличению содержания гаусманита в направлении к основаниям кристаллов. Разница в содержании $Mn_3O_4$ очень незначительна и находится в пределах ошибки анализа, исключение составляют самые верхние части кристаллов. Это можно объяснить по-видимому, тем, что вершины кристаллов до момента прекращения роста находятся в той части пламени, где отношение $H_2 : O_2$ сдвинуто в сторону увеличения содержания водорода.

Поступило
12 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. Verneuil, C. R., **135**, 791 (1902). [2] E. J. Scott, J. Chem. Phys., **23**, № 12, 2459 (1955). [3] С. К. Попов, Изв. АН СССР, сер. физ., **10**, № 5—6, 505 (1946). [4] A. E. Arkel, E. Verwey, M. van Bruggen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **55**, 331 (1936). [5] R. S. Welsz, J. Am. Ceram. Soc., № 4, 139 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*ХИМИЯ*

В. Г. ВОРОНИН, О. Н. ТОЛКАЧЕВ и Н. А. ПРЕОБРАЖЕНСКИЙ

# СИНТЕЗ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ИЗОМЕРНЫХ ХОНДРОФОЛИНОВ, ХОНДОДЕНДРИНОВ И ТУБОКУРАРИНОВ

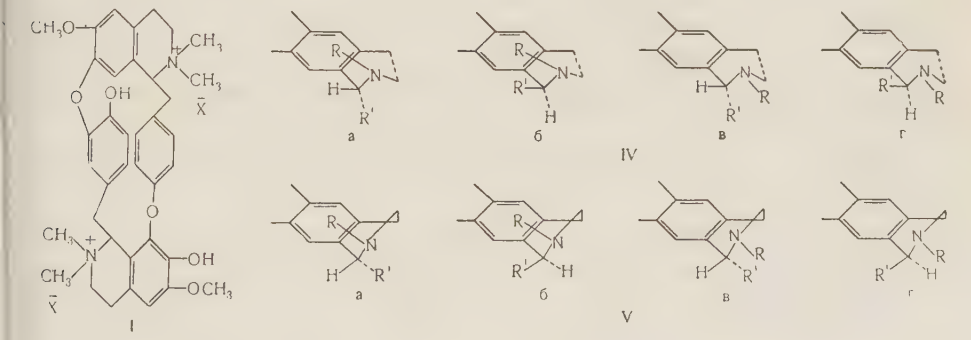
*(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 7 III 1958)*

Рассматривая молекулу *d*-тубокурарина (I) ([1]), можно видеть, что она имеет два центра асимметрии, что по классической теории строения предполагает существование двух рацемических форм и четырех оптически активных изомеров.

Принимая во внимание основные положения конформационного анализа для третичного основания, хондодендрина (II а, б, в, г; R = H, R′ = $CH_3$) и четвертичной его соли, тубокурарина (III а, б, в, г; R = H) только вследствие изомерии при $C_1$ и $C_{1'''}$ можно принять четыре рацемические формулы.

Приведенные формулы основных алкалоидов трубочного кураре не отражают еще изомерии, обусловленной цис- и транс-положениями заместителей при азоте третичных оснований, а также конформацией тетрагидроизохинолиновых ядер.

В литературе нет определенных сведений относительно конфигурации тетрагидроизохинолинов. Однако в соответствии с последними работами по тетралину и его производными можно предположить, что тетрагидроизохинолиновые ядра в некоторых случаях могут существовать в различных формах: кресла (IV а, б, в, г) и ванны (V а, б, в, г), искаженных вследствие присутствия ароматического кольца в конденсированной системе тетрагидроизохинолинового ядра. Эти виды изомерии, по-видимому, должны иметь место и для кураре алкалоидов, что соответственно увеличивает число возможных изомеров.




Кроме того, ввиду неплоскостного строения макроциклической диэфирной системы, которая может неоднозначно располагаться в пространстве, число возможных изомеров еще возрастает.

Нами была разработана схема синтеза хондрофолина, хондодендрина, тубокурарина и их эфиров, отличающаяся тем, что центры асимметрии появляются на последних стадиях синтеза, которые проводятся в мягких условиях, не ведущих к различного рода изомеризациям, обращениям и т. п.

Подбором соответствующих условий нам удалось провести реакции с образованием разных изомеров и осуществить таким образом синтез двух изомерных О-метилхондрофолинов (II, а—б, в—г; R = $CH_3$; R′= H), двух изомерных О,О′-диметилхондодендринов (II, а—б, в—г; R = R′= $CH_3$) и четырех изомерных О,О′-диметилтубокураринйодидов (III, а, б, в, г; R = $CH_3$; X=J).

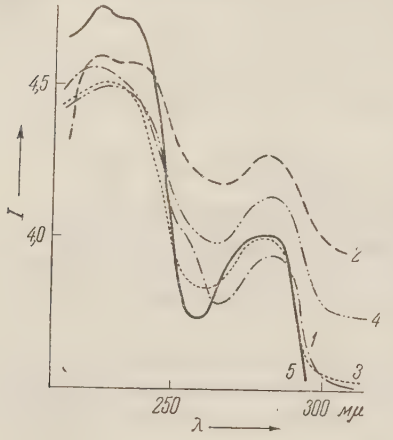



Рис. 1. Ультрафиолетовые спектры диметиловых эфиров тубокураринйодида. *1—4* — номера солей (соответствуют номерам в тексте), *5* — природный эфир

Синтез осуществлялся следующим образом:

Полученный ранее 1-(4′-оксибензил)-6-метокси-7-[2″-метокси-5″-(6‴, 7‴-диметокси-8‴-бром-3‴,4‴-дигидроизохинолил-1‴-метил)-феноксил]-3,4-дигидроизохинолин ([1]) (VI) подвергался ульмановской конденсации в присутствии меди, поташа и пиридина, и продукт без выделения восстанавливался цинком в разбавленной уксусной кислоте, причем были выделены хлоргидраты двух изомерных форм О-метилхондрофолина (II, R = $CH_3$, R′ = H): А — т. пл. 120—125° и Б — т. пл. 181—185°.

Следует отметить, что эта реакция протекает с более высоким выходом при применении веществ с незащищенными фенольными гидроксилами, т. е. при синтезе хондрофолина и тубокурарина.

Основания II (R = $CH_3$, R′= H), А и Б, действием йодистого метила превращались в йодгидраты соответствующих изомерных О,О-диметилхондодендринов (II) R = R′ = $CH_3$): А—т. пл. 159—163° (из этилового спирта) и Б — т. пл. 173—176,5° (из этилового спирта).

Из последних затем были получены йодиды четырех четвертичных аммониевых оснований III (R = $CH_3$, а, б, в, г).

Из основания II (R = $CH_3$, R′= H), А, получены соли (см. рис. 1).

1. Т. пл. 198—201° (из воды). $\lambda_{макс}$ (спирт) 230, 280 мμ (lg ε 4,5752; 3,9403); $\lambda_{мин}$ 265 мμ (lg ε 3,7795).

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено | %: C | 49,6; | 49,97; | H 5,11; | 4,95; | N 2,71; | 2,72 |
| $C_{40}H_{48}O_6N_2J_2 \cdot 3H_2O$. | Вычислено | %: C | 50,0; | | H 5,59; | | N 2,92. | |

2. Т. пл. 137—139° (из смеси этиловый спирт — эфир). $\lambda_{макс}$ (спирт) 225, 280 мμ (lg ε 4,5996; 4,2748); $\lambda_{мин}$ 265 мμ (lg ε 4,1763).

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено | %: C | 50,22; | 50,10; | H 5,33; | 5,38; | N 2,81 | |
| $C_{40}H_{48}O_6N_2J_2 \cdot 3H_2O$. | Вычислено | %: C | 50,0; | | H 5,59; | | N 2,92. | |

Из основания II (R = $CH_3$, R′ = H), Б, получены соли:

3. Т. пл. 257,5—259° (из этилового спирта). $\lambda_{макс}$ (спирт) 225, 280 мμ (lg ε 4,5090; 4,0426); $\lambda_{мин}$ 260 мμ (lg ε 3,8353).

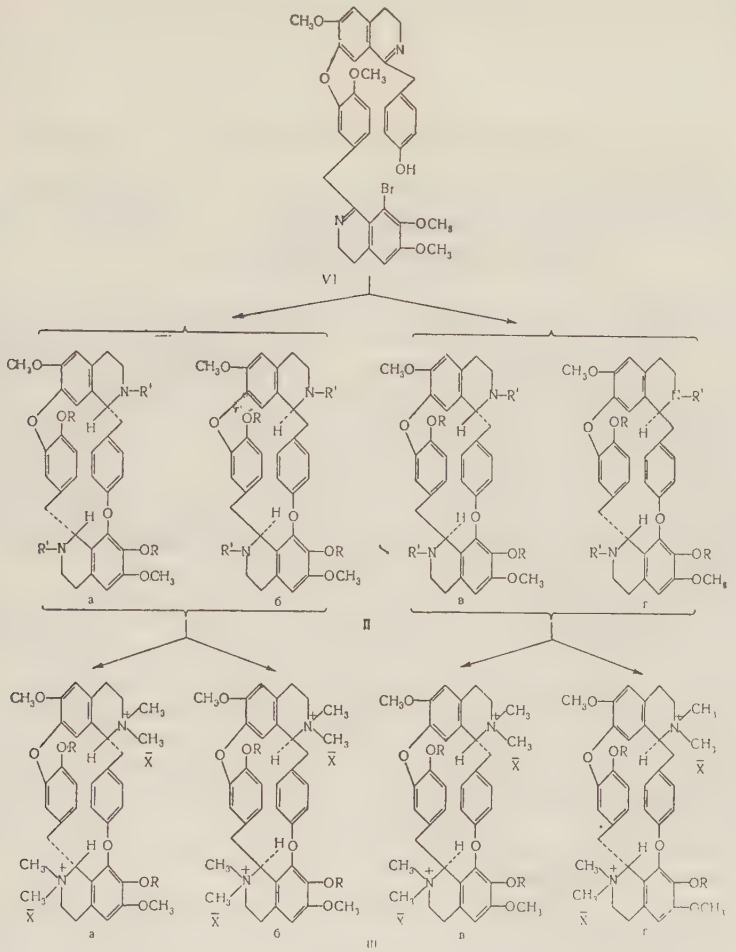
| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено | %: C | 49,5; | 49,85; | H 5,41; | 5,1; | N 3,07; | 2,90 |
| $C_{40}H_{48}O_6N_2J_2 \cdot 3H_2O$. | Вычислено | %: C | 50,0; | | H 5,59; | | N 2,92. | |

4. Т. пл. 195—197° (из смеси ацетон — эфир). $\lambda_{макс}$ (спирт) 225, 280 мμ (lg ε 4,4920; 4,1323); $\lambda_{мин}$ 260 мμ (lg ε 3,9780).

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено | %: C | 53,16; | H 5,2; | N 3,00 | |
| $C_{40}H_{48}O_6N_2J_2$. | Вычислено | %: C | 52,9; | H 5,29; | N 3,09. | |

Третий образец оказался наиболее соответствующим природному диметиловому эфиру тубокураринйодида.

Т. пл. 262—264° (из этилового спирта). $\lambda_{макс}$ (спирт) 225, 280 мμ (lg ε 4,7585; 4,0735); $\lambda_{мин}$ 260 мμ (lg ε 3,7308).



Найдено %: C 49.9; H 4,56

$C_{40}H_{48}O_6N_2J_2 \cdot 3H_2O$. Вычислено %: C 50,0; H 5,59.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 III 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. В. Волькова, О. Н. Толкачев, Н. А. Преображенский, ДАН, 102, № 3, 521 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК и Т. М. ФРУНЗЕ

# О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ В ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДАХ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Вопрос о связи между строением полимеров и их свойствами представляет большой интерес и является объектом многочисленных исследований.

Нами было ранее отмечено наличие связи между температурой плавления и строением полимерной цепи в ряду гетероцепных полиамидов с четным числом метиленовых групп в звене ([1]). Эта зависимость между температурой плавления и соотношением амидных и метиленовых групп выражается уравнением $y = 7x + 110$, где $y$ — температура плавления, $x$ — соотношение амидных и метиленовых групп в молярных процентах. Наличие графической зависимости между температурами плавления и числом атомов в звене у полиамидов отмечали также Шампетье и Эльон ([2]) и Хилл и Уокер ([3]).

Более внимательное рассмотрение этого вопроса, проведенное нами впоследствии, показало, что линейная зависимость имеется не только в ряду четных полиамидов, но и в других рядах гетероцепных полимеров. С этой целью нами были рассмотрены гомологические ряды полимочевин, полиамидов, полиуретанов, полиэфиров и полиангидридов. Оказалось, что во всех этих рядах наблюдается совершенно определенная зависимость между числом метиленовых групп в звене и температурами плавления полимеров. Особенно детально мы подобрали материал по полиамидам ([4]); остальные классы соединений были затронуты более бегло — для того только, чтобы показать, что рассматриваемые вопросы имеют общее значение для всех классов гетероцепных полимеров.

Сходство между указанными выше различными видами полимеров оказалось идущим так далеко, что при графическом изображении зависимости между температурой плавления и гетероцепной характеристикой (гетероцепная характеристика представляет отношение числа гетеросвязей в звене к числу метиленовых групп в процентах ([5])) обнаружилось, что все линии на графике пересекают ось ординат в одной точке.

Как видно из рис. 1 *а*, в каждом ряду экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию. Таким образом, в каждом ряду одинаково построенных полиамидов, как и в других классах соединений, которые будут рассмотрены нами ниже, имеется линейная зависимость между температурой плавления и гетероцепной характеристикой. Угол наклона линий, выражающих зависимость температуры плавления от гетероцепной характеристики, изменяется, таким образом, в зависимости от строения звена. В ряду полиамидов наибольший угол наклона имеют полиамиды, полученные из кислот и диаминов с четным числом метиленовых групп в молекуле. Интересно отметить, что небезразличным является то, находится ли нечетное число метиленовых групп в диамине или в дикарбоновой кислоте. В том случае, когда мы имеем дикарбоновые кислоты с четным числом метиленовых групп и диамины с нечетным числом, угол наклона соответствующей прямой больше, чем в том случае, когда мы имеем полиамиды, полученные из дикарбоновых кислот с нечетным числом метиленовых групп и диаминов с четным числом метиленовых групп в молекуле. Наименьший угол наклона имеют полиамиды

полученные из дикарбоновых кислот и диаминов с нечетным числом метиленовых групп в молекуле.

На рис. 1 *б*, приведены данные, полученные для полиуретанов, полимочевин и полиангидридов. Здесь мы также наблюдаем линейную зависимость между температурами плавления в гомологических рядах указанных полимеров и величиной их гетероцепной характеристики, причем наклон линий

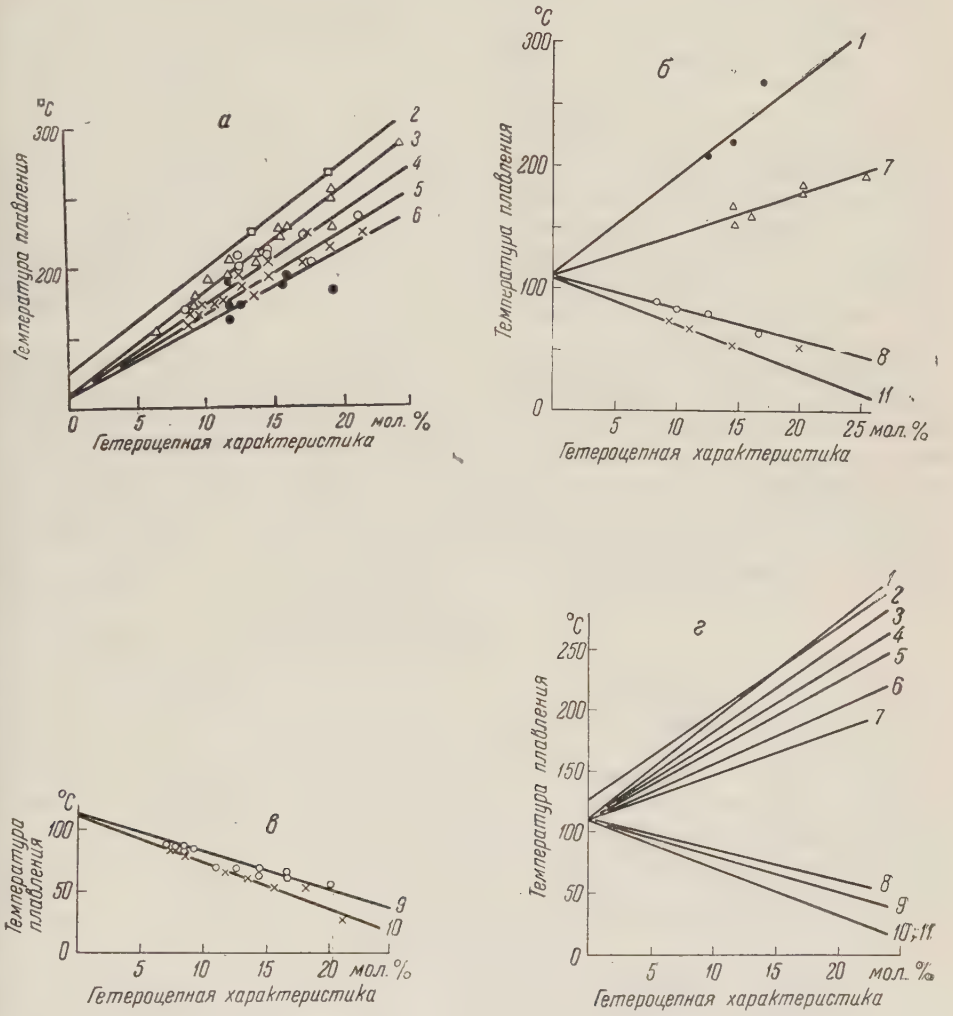



Рис. 1. Изменение температур плавления в ряду: *1* — полимочевины, *2* — полиамиды с четным числом $CH_2$-групп в диамине и кислоте, *3* — то же по уточненным данным, *4* — полиамиды из диаминов с четным и кислот с нечетным числом $CH_2$-групп, *5* — полиамиды из диаминов с нечетным и кислот с четным числом $CH_2$-групп, *6* — полиамиды из диаминов и кислот с нечетным числом $CH_2$-групп, *7* — полиуретаны, *8* — полиангидриды с четным числом $CH_2$-групп в звене, *9* — полиэфиры из гликолей и кислот с четным числом $CH_2$-групп, *10* — то же с нечетным числом $CH_2$-групп в кислоте, *11* — полиангидриды с нечетным числом $CH_2$-групп в звене

при переходе от полимочевин к полиуретанам и к полиангидридам резко меняется: в то время как у первых двух классов соединений с ростом гетероцепной характеристики наблюдается возрастание температур плавления, у полиангидридов имеет место обратная картина — с ростом гетероцепной характеристики температура плавления понижается.

Аналогичная зависимость наблюдается также и в случае полиэфиров, как это видно из графика, приведенного на рис. 1 *в*, причем в случае полиэфиров имеются также отличия между полиэфирами из дикарбоновых кислот с четным числом метиленовых групп и полиэфирами, полученными из кислот с нечетным числом метиленовых групп в молекуле.

В случае полиэфиров, так же как и в случае полиангидридов, температура плавления понижается с увеличением гетероцепной характеристики, в отличие от полиамидов, полиуретанов и полимочевин, где имеет место обратная зависимость. По-видимому, это различие между полиэфирами и полиангидридами, с одной стороны, и всеми полимерами, содержащими азот в цепи,— с другой, определяется тем обстоятельством, что амидные группы, благодаря способности к образованию водородных связей, при своем накоплении в молекуле увеличивают прочность связей отдельных цепей друг с другом, что и выражается в росте температуры плавления. Наоборот, полиэфиры и полиангидриды, имеющие эфирные кислородные связи, понижают температуры плавления при увеличении гетероцепной характеристики, т. е. при накоплении простых эфирных связей в цепи. Простая эфирная связь является фактором, «размягчающим» структуру цепи, и накопление простых эфирных связей приводит к понижению температуры плавления в ряду полиэфиров и полиангидридов.

Нами были составлены уравнения для каждой из рассмотренных групп соединений, которые собраны в табл. 1. Эти уравнения составлены обычным способом для случая прямой, проходящей через две данные точки. Как известно, в этом уравнении коэффициент при $x$ представляет тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, а свободный член представляет точку пересечения линии с осью ординат. Как видно на рис. 1 *а* — *в*, экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на соответствующие прямые линии, построенные по приведенным в табл. 1 уравнениям.

Таблица 1

Уравнения для различных полимеров

| №№ п.п. | Группа полимеров | Уравнение |
|---|---|---|
| 1 | Полиамиды с четным числом метиленовых групп в звене | $y=7x+110$ |
| 2 | То же | $y=7x+125$* |
| 3 | Полиамиды из дикарбоновой кислоты с нечетным и диаминов с четным числом метиленовых групп | $y=6{,}2x+110$ |
| 4 | Полиамиды из дикарбоновых кислот с четным и диаминов с нечетным числом метиленовых групп | $y=5{,}6x+110$ |
| 5 | Полиамиды из дикарбоновых кислот и диаминов с нечетным числом метиленовых групп | $y=4{,}5x+110$ |
| 6 | Полиамиды с сульфидной серой в цепи | $y=3x+110$ |
| 7 | Полиамиды с эфирным кислородом в цепи | $y=1{,}9x+110$ |
| 8 | Полимочевины с четным числом метиленовых групп в звене | $y=8{,}4x+110$ |
| 9 | Полиуретаны с четным числом метиленовых групп в звене | $y=3{,}5x+110$ |
| 10 | Полиангидриды с четным числом метиленовых групп в звене | $y=-2{,}5x+110$ |
| 11 | Полиангидриды с нечетным числом метиленовых групп в звене | $y=-3{,}6x+110$ |
| 12 | Полиэфиры с четным числом метиленовых групп в звене | $y=-3{,}0x+110$ |
| 13 | Полиэфиры с нечетным числом метиленовых групп в звене | $y=-3{,}6x+110$ |

* Для случая, когда температура плавления определена дилатометрически.

Угол наклона прямых меняется в зависимости от природы гетеросвязи. Наибольший угол наклона имеет прямая для полимочевин. Вслед за этим идут полиамиды, сначала с четным числом метиленовых групп, а затем с различными комбинациями нечетных звеньев. После этого — полиуретаны, а затем — полиамиды, содержащие сульфидную серу и простую эфирную связь в цепи макромолекул.

Вторая группа соединений, у которых тангенс угла наклона имеет отрицательную величину, включает последовательно полиангидриды с нечетным числом метиленовых групп, полиэфиры с четным числом метиленовых групп в звене, полиэфиры и полиангидриды с нечетным числом метиленовых групп в звене.

Интересно отметить, что линии для двух последних соединений сливаются и точки, соответствующие им, хорошо ложатся на одну прямую. Следует сказать, что нами были взяты (особенно в ряду полиэфиров и полиангидридов) такие соединения, у которых гетероцепная характеристика имела среднее значение, так как в ряду полиэфиров при больших значениях гетероцепной характеристики отмечается отсутствие столь плавной закономерности, связанное, по-видимому, с полярными влияниями, вызываемыми большим количеством карбонильных групп в молекуле этих полиэфиров.

Как видно из графика, приведенного на рис. 1 *г*, все линии, выражающие зависимость температур плавления от гетероцепной характеристики, пересекают ось ординат в одной точке при 110°, т. е. в области, соответствующей температуре плавления полиэтилена.

Нужно отметить, что величина отрезка, отсекаемого на оси ординат, сильно зависит от способа определения температуры плавления. Так, кривая 2, показывающая зависимость температур плавления в ряду четных полиамидов, построена на основании температур плавления, определенных дилатометрическим способом. В этом случае температуры плавления лежат выше обычных примерно на 15°, и поэтому пересечение этой кривой с осью ординат находится не при 110°, а при 125°.

То, что точка пересечения кривой с осью ординат не вполне соответствует обычно принятой температуре плавления полиэтилена, легко понять, если учесть, что последний вообще не имеет точной температуры плавления. Она по различным данным меняется в довольно широком интервале. Ширина этого интервала и его положение зависят как от способа определения температуры плавления, так и от природы исследуемого образца полиэтилена, его молекулярного веса и других характеристик. Полиэтилен, полученный при высоком давлении, имеет температуру плавления, которая, по данным различных авторов, лежит между 104 и 111° ([6,7]), а полученный при низком давлении, — между 124 и 133° ([6,7]), в то время как полиметилен, полученный при распаде диазометана, плавится при 128° ([8]).

Учитывая эти обстоятельства, следует признать, что имеется достаточно хорошее соответствие между выводами из предложенных уравнений и данными опыта.

Наличие линейной зависимости температур плавления рассмотренных нами групп полимеров от их гетероцепной характеристики показывает, что имеется прямая зависимость между физическими свойствами и строением этих полимеров.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
14 IV 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, ДАН, **97**, 261 (1954). [2] G. Champetier, R. Aelion, Bull. Soc. Chim. France, **15**, 683 (1948). [3] R. Hill, E. E. Walker, Polymer Sci., **3**, 609 (1948). [4] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 756, 762. [5] В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1950, стр. 341. [6] E. Grams, E. Gaube. Angew. Chem., 67, 541 (1955). [7] S. L. Aggarwal, O. J. Sweeting, Chem. Rev., **57**, 723 (1957). [8] В. В. Коршак, В. А. Сергеев, ДАН, **115**, 308 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*ХИМИЯ*

Н. К. КОЧЕТКОВ и Э. Е. НИФАНТЬЕВ

# О РЕАКЦИЯХ ЗАМЕЩЕНИЯ В МЕТИЛЕНОВОМ ЗВЕНЕ β-КЕТОАЦЕТАЛЕЙ

*(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 10 III 1958)*

β-Кетоацетали находят в самое последнее время все более широкое применение в органическом синтезе. Большая доступность этих соединений определяется хорошо разработанными методами их синтеза на основе β-хлорвинилкетонов ([1,2]) и оксиметиленкетонов ([3]). Особенно удобными в виду своей высокой устойчивости оказались недавно полученные в нашей лаборатории циклические β-кетоацетали ([4]).

До настоящего времени в целях синтеза использовались лишь конденсации по кетогруппе ацеталей ([2,4–6]) либо превращения их по типу реакций β-дикарбонильных соединений, главным образом для синтеза гетероциклических соединений (см. напр., ([1,7])). Особый интерес представляют реакции замещения в метиленовой группе β-кетоацеталей, что позволит использовать их в совершенно новом направлении и расширит таким образом в еще большей степени синтетическое использование β-хлорвинилкетонов ([8]), аналогами и производными которых являются β-кетоацетали.

В настоящей статье мы сообщаем некоторые предварительные данные о реакциях этого типа. Прежде всего нами было изучено бромирование β-кетоацеталей в различных условиях. В водной среде в присутствии карбоната бария легко происходит бромирование метиленового звена β-кетоацеталей, однако реакция осложняется расщеплением ацетальной группы, в результате чего образуются мезозамещенные β-кетоальдегиды, которые в отдельных случаях были получены также при бромировании оксиметиленкетонов ([9]):

$$CH_3COCH_2CH(OCH_3)_2 \xrightarrow[H_2O]{Br_2} CH_3COCHBrC\begin{matrix}O\\ \diagup\!\!\!=\\ \diagdown\\ H\end{matrix}$$

Более интересный результат был получен при бромировании циклических ацеталей в эфире в присутствии карбоната бария, в этом случае также происходит бромирование по метиленовой группе, однако ацетальная группа при этом сохраняется:

$$RCO-CH_2CH\begin{matrix}O-CH_2\\ \diagup\\ \diagdown\\ O-CH_2\end{matrix} \xrightarrow{Br_2} R-CO-CHBr-CH\begin{matrix}O-CH_2\\ \diagup\\ \diagdown\\ O-CH_2\end{matrix} \qquad R = CH_3-;\ C_6H_5-$$

Полученные бромацетали могут быть далее использованы в различных направлениях, однако одной из самых интересных возможностей является проведенное нами дегидробромирование при действии едкого кали в бензоле.

$$C_6H_5CO-CHBr-CH\begin{matrix}O-CH_2\\ \diagup\\ \diagdown\\ O-CH_2\end{matrix} \xrightarrow{KOH} C_6H_5CO-CH=C\begin{matrix}O-CH_2\\ \diagup\\ \diagdown\\ O-CH_2\end{matrix}$$

Можно надеяться, что эта реакция открывает возможности для получения самых различных ацеталей β-ацилкетенов, для которых в настоящее время не имеется какого-либо общего удовлетворительного метода синтеза. При действии избытка спиртовой щелочи на мезобромкетоацетали получается эфир β-кетокислоты, образующийся как результат дальнейшего превращения ацеталя β-ацетилкетена:

$$CH_3COCHBr - CH(OCH_3)_2 \xrightarrow[CH_3OH]{KOH} CH_3COCH_2 - COOCH_3.$$

Другой реакцией β-кетоальдегидов, изучение которой начато нами в настоящее время, является окисление тетраацетатом свинца. При нагревании диметилового ацеталя ацетоацетальдегида с этим реагентом в бензольном или уксуснокислом растворе происходит окисление ацеталя по метиленовой группе, причем реакция осложняется замещением одного из алкоксильных радикалов на ацетоксигруппу:

$$CH_3COCH_2 - CH(OCH_3)_2 \xrightarrow[CH_3COOH]{Pb(OCOCH_3)_4} CH_3 - CO - \underset{\displaystyle OCOCH_3}{\overset{\displaystyle OCOCH_3}{CH}} - \underset{\displaystyle OCH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}$$

Обмен алкоксильных радикалов в ацеталях на ацилоксигруппу в аналогичных условиях хорошо известен ([10]). Во время проведения этой работы появилась краткая заметка Плинингера и Мюллера ([11]), которые сообщают об аналогичных нашим результатах без указания каких-либо экспериментальных подробностей и констант полученных соединений.

Помимо изложенного, нами была изучена конденсация циклического ацеталя бензоилацетальдегида с бензальдегидом. При взаимодействии обоих реагентов в метаноле в присутствии газообразного хлористого водорода был выделен β-хлор-β-фенилпропиофенон, строение которого было доказано превращением его в 3,5-дифенилизоксазолин. Таким образом, конденсация ацеталя по метиленовой группе с бензальдегидом осложняется распадом ацеталя по типу распада β-дикарбонильных соединений, так как реакция проходила в достаточно жестких условиях:

$$C_6H_5COCH_2 - \underset{\displaystyle O - CH_2}{\overset{\displaystyle O - CH_2}{CH}} \xrightarrow[HCl]{C_6H_5C\overset{O}{\underset{H}{<}}} \left[ C_6H_5 - CO - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle CHCl}{CH}} - \underset{\displaystyle O - CH_2}{\overset{\displaystyle O - CH_2}{CH}} \right] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5COCH_2 - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle Cl}{CH}}$$

При попытке осуществить нитрозирование и сульфирование β-кетоацеталей нам не удалось пока получить желаемых результатов.

Сообщаемые в этой статье предварительные данные показывают, что активность метиленовой группы в β-кетоацеталях едва ли можно сравнить с активностью метиленового звена других β-дикарбонильных соединений; она напоминает скорее активность α-углеродного звена обычных кетонов.

## Экспериментальная часть*

Бромирование диметилового ацеталя ацетилацетальдегида в воде. К смеси 7 г ацеталя, 5,2 г карбоната бария и 15 мл воды при перемешивании и освещении лампой по каплям добавляют 2,9 мл брома и постепенно нагревают реакционную смесь до начала реакции

* При участии Н. В. Молодцова и В. Н. Кулакова.

на водяной бане. После прибавления половины общего количества брома температура реакционной смеси должна достигать 55—60°, вслед за чем нагревание прекращают. После полного обесцвечивания реакционной смеси нижний слой отделяют. Водный слой трижды извлекают эфиром. Эфирные вытяжки соединяют с отделенным маслом и сушат над сульфатом натрия. После осторожной отгонки эфира в вакууме, в колбе остается кристаллическое вещество, которое отжимают на пористом фильтре, промывают один раз 1—2 мл хлороформа и петролейным эфиром (3×4 мл). Вещество сушат в вакуум-эксикаторе. Выход 4,4 г (51%).

α-Бром-β-кетомасляный альдегид - - слегка розоватые пластинки с т. пл. 109—110°. При хранении темнеет.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено %: | C 28,61; 28,66; | H 3,17; 3,14 |
| $C_4H_5O_2Br$. | Вычислено %: | C 29,05 | H 3,15. |

Бромирование этиленгликолевого ацеталя ацетилацетальдегида в эфире. К смеси 26,2 г ацеталя, 40 г карбоната бария и 70 мл эфира при перемешивании и освещении лампой прибавляют по каплям 10,5 мл брома. Первые 5—7 мин. реакция идет очень медленно, далее энергично. По окончании добавления брома реакционную смесь перемешивают 1—2 мин. Отфильтровывают минеральный остаток и тщательно промывают его эфиром. Эфирный фильтрат сушат над сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию 104—107°/6 мм. Выход 17 г (41%). После повторной перегонки имеет следующие константы: т. кип. 104—104,5°/6 мм, $n_D^{20}$ 1,4938, $d_4^{20}$ 1,5840, $MR_{D_{найд}}$ 38,50, $MR_{выч}$ 38,77.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено %: | C 34,19; 34,14; | H 4,29; 4,31 |
| $C_6H_9O_3Br$. | Вычислено %: | C 34,41; | H 4,30. |

Бесцветное масло, с резким запахом. Неустойчиво при хранении.

Взаимодействие мезобромэтиленгликолевого ацеталя ацетилацетальдегида со спиртовой щелочью. 4 г бромацеталя, 1,1 г едкого кали и 13 мл метанола смешивают на холоду и затем нагревают на водяной бане 2 часа. Минеральный осадок отсасывают, и оставшееся масло перегоняют в вакууме. Фракцию 65—73°/10 мм (1,8 г) перегоняют второй раз, собирая метиловый эфир ацетоуксусной кислоты при 69—70,5°/10 мм. Вещество имеет $n_D^{20}$ 1,4183, $d_4^{20}$ 1,0769. Литературные данные ([12]): т. кип. 73—74°/12 мм, $n_D^{20}$ 1,4186, $d_4^{20}$ 1,0769.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено %: | C 51,74; 51,60; | H 6,98; 7,04 |
| $C_5H_8O_3$. | Вычислено %: | C 51,81; | H 6,92. |

Этиленгликолевый ацеталь β-бензоилкетена. 4 г мезобромацеталя бензоилацетальдегида, 20 мл абс. бензола и 1,3 г порошкообразного едкого кали перемешивают вначале без нагревания, затем при 70—80° в течение 4 час.; сливают органический слой, от которого в вакууме отгоняют бензол. Оставшееся масло разбавляют полуторным объемом эфира и охлаждают до —70°. Выпавшие кристаллы быстро отсасывают и промывают охлажденным эфиром. Выход этиленгликолевого ацеталя бензоилацетальдегида 0,75 г (27%). После перекристаллизации из хлороформа бесцветные иглы с т. пл. 61—61,5°.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено %: | C 69,21; 69,08; | H 5,80; 5,87 |
| $C_{11}H_{10}O_3$. | Вычислено %: | C 69,42; | H 5,41. |

Бромирование этиленгликолевого ацеталя бензоилацетальдегида. К раствору 15 г ацеталя в 250 мл абс. эфира при перемешивании и освещении лампой прибавляют по каплям 5 мл брома. По окончании прибавления брома реакционную смесь переме-

шивают еще 15 мин., эфир отгоняют и остаток на несколько дней оставляют в холодильнике, где он закристаллизовывается. Кристаллы отжимают на пористой пластинке и перекристаллизовывают из метанола. Выход 8,4 г (50%), т. пл. 66—67°.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено | %: | C 48,77; | 48,77; | H 4,20; | 4,22 |
| $C_{11}H_{11}O_3Br$. | Вычислено | %: | C 48,71; | | H 4,06. | |

Окисление диметилового ацеталя ацетилацетальдегида тетраацетатом свинца. К суспензии 41 г тетраацетата свинца в 30 мл уксусной кислоты при перемешивании и нагревании до 60° прибавляют по каплям 12 г ацеталя. Через 20 мин. прибавление ацеталя заканчивают и поднимают температуру реакционной смеси до 70—80°. Через 1,5 часа температуру снижают до 65°, и перемешивают реакционную смесь еще 5 час., после чего охлаждают. Минеральный осадок отфильтровывают, промывают эфиром, соединенные органические фильтраты обрабатывают водой, водный слой извлекают эфиром. Эфирные вытяжки сушат сульфатом натрия, эфир отгоняют, и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию 67—69°/15 мм (3 г), представляющую собой исходный ацеталь, и фракцию 142—145°/15 мм, оказавшуюся α-, β-ацетокси-β-метоксиметилэтилкетоном. Выход 5,2 г (35%, считая на вступивший в реакцию ацеталь). После повторной перегонки вещество имеет следующие константы: т. кип. 144—145°/15 мм, $n_D^{20}$ 1,4334, $d_4^{20}$ 1,1460.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено | %: | C 49,71; | 49,54; | H 7,03; | 6,94 |
| $C_9H_{14}O_6$. | Вычислено | %: | C 49,52; | | H 6,47. | |

Взаимодействие этиленгликолевого ацеталя бензоилацетальдегида с бензальдегидом. В смесь 3 г ацеталя, 5 г бензальдегида и 5 мл метанола 2—3 мин. пропускают струю сухого хлористого водорода. Реакционная смесь сильно разогревается. После охлаждения в колбе выпадает обильный осадок, который отсасывают и промывают небольшим количеством метанола. Выход β-хлор-β-фенилпропиофенона почти количественный, т. пл. 114,5—115,5°.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено | %: | C 73,72; | 73,77; | H 5,42; | 5,49 |
| $C_{15}H_{13}OCl$. | Вычислено | %: | C 73,45; | | H 5,30. | |

Полученное вещество с гидроксиламином образует 3,5-дифенилизоксазолин с т. пл. 74—74,5°.

Литературные данные для 3,5-дифенилизоксазолина ([12]): т. пл. 73°.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 395. [2] C. Price, I. Pappallardo, J. Am. Chem. Soc., 72, 2613 (1950). [3] R. Royals, B. Branock, J. Am. Chem. Soc., 75, 2050 (1953). [4] Н. К. Кочетков, Э. Е. Нифантьев, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 949. [5] Н. К. Кочетков, Э. Е. Нифантьев, А. Н. Несмеянов, ДАН, 104, 422 (1956). [6] C. H. Shank, K. F. Folkers и др., J. Am. Chem. Soc., 79, 3294 (1957). [7] Н. К. Кочетков, ДАН, 84, 289 (1952). [8] Н. К. Кочетков, Усп. хим., 24, 32 (1955). [9] M. S. Matta, K. Kaushal, S. S. Deshapande, J. Ind. Chem. Soc., 23, 454 (1946). [10] W. Bruchel, C. Bancroft, J. Am. Sci., (4), 44, 371 (1917). [11] H. Plieninger, F. Müller, Angew. Chem., 68, 518 (1956). [12] H. Rupe, F. Schneider, Ber., 28, 957 (1895).

**Доклады Академии наук СССР**
1958. Том 121, № 3

*ХИМИЯ*

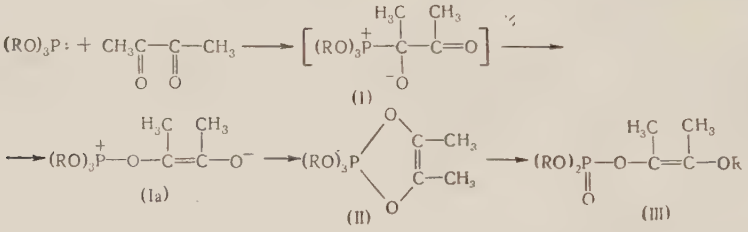
В. А. КУХТИН

# О НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ВИДАХ ПЕРЕГРУППИРОВКИ АРБУЗОВА

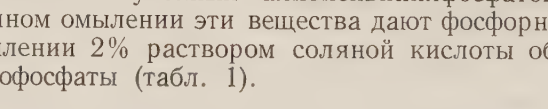
*(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 14 III 1958)*

В работах Г. Камая и В. А. Кухтина, опубликованных в последнее время, описаны некоторые новые случаи арбузовской перегруппировки, протекающей при действии на триалкилфосфиты различных электрофильных реагентов ([1–8]). Большинство этих работ посвящено изучению взаимодействия эфиров фосфористой и фосфинистых кислот с C=C=C=O-сопряженными системами ([3–8]).

Продолжая изучение реакций $\pi\pi$-сопряженных систем с триалкилфосфитами, мы нашли, что последние легко вступают во взаимодействие с диацетилом, причем конечным продуктом этой реакции является диалкокси-(диметилалкоксивинил)-фосфат (III). По аналогии с ранее изученными реакциями ([3–4]) его образование, очевидно, происходит по следующей схеме:

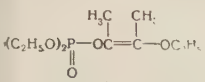
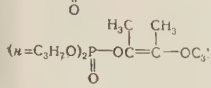
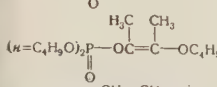
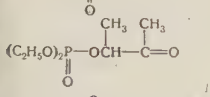
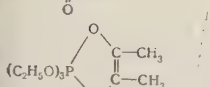
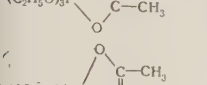


Образовавшийся при нуклеофильной атаке фосфором атома углерода продукт (I) легко перегруппировывается в продукт (Ia) с образованием более устойчивой связи P — O. Такую схему этого этапа реакции приводит Бенгельсдорф ([9]) для случая взаимодействия фосфитов с α-галоидокарбонильными соединениями. Константы полученных алкоксивинилфосфатов приводятся в табл. 1. При полном омылении эти вещества дают фосфорную кислоту, при осторожном омылении 2% раствором соляной кислоты образуют соответствующие кетонофосфаты (табл. 1).



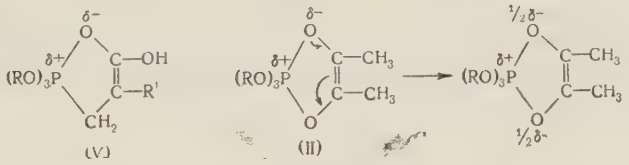
При проведении реакции присоединения триалкилфосфитов к диацетилу в более мягких условиях (20—30°, в эфирном растворе) нам удалось в результате разгонки выделить в чистом виде промежуточный продукт реакции (II). По своим свойствам он во многом аналогичен ранее изученным нами в неочищенном виде промежуточным продуктам присоединения триалкилфосфитов к α, β-непредельным кислотам ([3–8]). Он реагирует с водой со значительным саморазогреванием (до 50—70°), образуя при этом кетонофосфат (IV). При нагревании и самопроизвольно при стоянии превращается в конечный

Таблица 1

| Формула | Т. кип., °С мм рт. ст. | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | P, % найд. | P, % выч. | Выход, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
|  | 127—130/10 | 1,4250 | 1,1061 | 12,32 | 12,30 | 23,3 |
|  | 140—142/10 | 1,4230 | 1,0752 | 11,17 | 10,51 | 46,7 |
|  | 148—150/10 | 1,4240 | 1,0192 | 9,83 | 9,63 | 42,6 |
|  | 132—134/12 | 1,4230 | 1,1122 | 13,78 | 13,84 | 30,7 |
|  | 104—105/10 | 1,4290 | 1,0825 | 12,42 | 12,30 | 47,2 |
|  | 127—130/10 | 1,4305 | 1,0256 | 10,92 | 10,51 | 37,1 |

алкоксилвинилфосфат (III). При добавлении к акриловой кислоте несколь-ких капель продукта (II) энергично протекает реакция теломеризации ([8]).

Причина большей устойчивости выделенных нами триалкоксифосфо(ди-метилэтен) диоксилов (II) по сравнению с промежуточными продуктами присоединения фосфитов к кислотам становится ясной при сравнении их формул:



(V) (II)

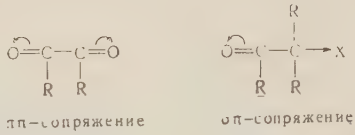
Как показано в наших работах ([7,8]), связь P — O в цикле продукта (V) носит ионный характер, и если не является полностью ионной, то во всяком случае очень сильно поляризована и неустойчива. У продукта (II) молекула симметрична, обе связи P — O в цикле, очевидно, равноценны, поляризация равномерно распределяется между обеими связями, что обусловливает устойчивость молекулы. Однако в момент реакции поляризация сосредоточивается, вероятно, на атакуемой связи, поэтому продукт (II) по своей химической активности не уступает продукту (V).

Выделение в химически чистом виде промежуточного продукта присоединения триалкилфосфитов к диацетилу еще раз подтверждает, что взаимодействие $\pi\pi$-сопряженных систем с эфирами кислот трехвалентного фосфора является новым видом арбузовской перегруппировки. Правда, в результате присоединения к диацетилу образуется не алкилфосфиновый эфир, а фосфат. Однако почти полная аналогия протекания этой реакции с действием C=C—C=O-сопряженных систем заставляет считать ее также одним из видов перегруппировки Арбузова.

В последние годы многими авторами изучались реакции α-галоидокарбонильных соединений с фосфитами ([9–14]). В своих работах мы уже высказывали мысль о том, что реакция $\sigma\pi$-сопряженных систем с фосфитами так же,

как и реакции ππ-сопряженных систем, можно считать частным случаем арбузовской перегруппировки([3],[4]). Система сопряжения в галоидокарбонильных соединениях по своему характеру аналогична системе сопряжения α-дикетонов.

Поэтому получение промежуточного продукта арбузовской перегруппировки при действии диацетила на триалкилфосфиты является,

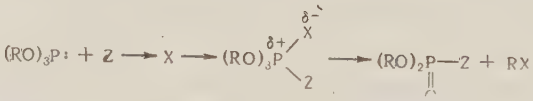



по нашему мнению, косвенным подтверждением нашего предположения о протекании реакций галоидокарбонильных соединений с фосфитами по схеме арбузовской перегруппировки. Нужно также отметить, что независимо от нас к выводу о необходимости расширения понятия арбузовской перегруппировки пришел А. И. Разумов ([15]). В связи с изложенным мы считаем необходимым и своевременным предложить новое, более широкое определение перегруппировки Арбузова. Нам кажется, что на основании наших экспериментальных данных, работ по α-галоидокарбонильным соединениям ([9–14]), а также некоторых других работ ([16–19]), можно следующим образом сформулировать определение арбузовской перегруппировки.

Перегруппировкой Арбузова называется превращение эфиров кислот трехвалентного фосфора в производные пятивалентного фосфора, происходящее под действием электрофильных реагентов и сопровождающееся образованием новой связи P — Z (Z = C, O, N и др.). Она происходит путем первоначальной атаки нуклеофильным атомом трехвалентного фосфора наиболее электрофильной части молекулы, затем образуется промежуточный продукт присоединения, который превращается в конечный продукт посредством отщепления одного эфирного радикала нуклеофильной частью присоединившейся молекулы.

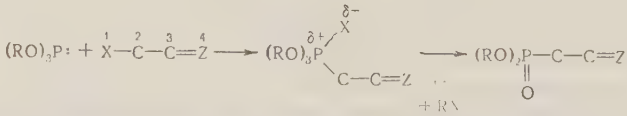
Известные в настоящее время случаи арбузовской перегруппировки можно разделить на три вида:

1. Перегруппировка под действием несопряженных (или σσ-сопряженных) электрофильных систем:

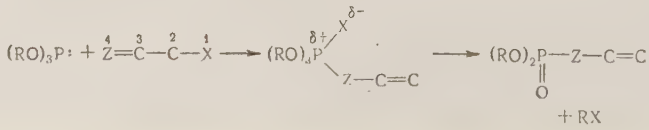


2. Перегруппировка под действием σπ-сопряженных систем. Она может протекать в двух направлениях:

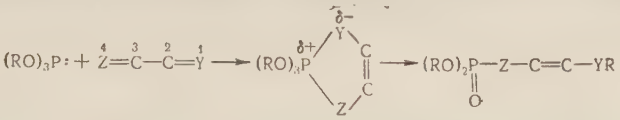
а) по схеме 2—1 (без переноса реакционного центра):



б) по схеме 4—1 (или (3) —4—1, если принять первоначальную атаку по $C_3$ с последующим образованием $P$ — Z-связи), т. е. с переносом реакционного центра:



3. Перегруппировка под действием ππ-сопряженных систем. Протекает всегда с переносом реакционного центра, по схеме 4—1 (или (3)—4—1).



Дальнейшее изучение и обсуждение этих интересных реакций, несомненно, позволит дополнить и уточнить предложенное нами определение.

В выполнении экспериментальной части этой работы принимала участие К. М. Орехова, за что автор считает необходимым выразить ей благодарность.

Казанский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского
кинофотоинститута

Поступило
11 III 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Гильм Камай, В. А. Кухтин, ДАН, **102**, 283 (1953); ЖОХ, **27**, 949 (1957). [2] Гильм Камай, В. А. Кухтин, О. А. Строгова, Тр. Казанск. хим.-технол. инст., **21**, 155 (1956). [3] Гильм Камай, В. А. Кухтин, ДАН, **109**, 91 (1956), **112**, 867 (1957). [4] Гильм Камай, В. А. Кухтин, ЖОХ, **27**, 2372, 2376 (1957). [5] Гильм Камай, В. А. Кухтин, Тр. Казанск. хим.-технол. инст., **23** 133 (1957). [6] Гильм Камай, В. А. Кухтин, ЖОХ, **28**, 941 (1958). [7] В. А. Кухтин, Гильм Камай, ЖОХ, **28**, 1216 (1958). [8] В. А. Кухтин Гильм Камай, Л. А. Синченко, ДАН, **118**, № 3 (1958). [9] I Bengelsdorf, J. Org. Chem., **21**, 475 (1956). [10] А. Н. Пудовик, Н. М. Лебедева, ДАН, **101**, 689 (1956). [11] W. Perkow, E. Krockow, K. Knoevenagel, Ber., **88**, 662 (1955). [12] W. Perkow, Ber., **87**, 755 (1954). [13] F. Allen, O. Jonson, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1871 (1955). [14] А. Н. Пудовик, Л. Г. Биктемирова, ЖОХ, **27**, 1708 (1957). [15] А. И. Разумов, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 122 [16] N. Kreutzkampf, Naturwiss., **43**, 81 (1956). [17] R. Connel, H. W. Coower, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4453 (1956). [18] H. W. Coower, M. McColl, J. Dicey, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1963 (1957). [19] I. Allen, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3071 (1957).

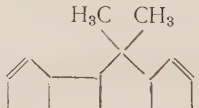
Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

ХИМИЯ

Р. М. ЛАГИДЗЕ, Н. К. ИРЕМАДЗЕ, Ш. Д. КУПРАВА
и член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ

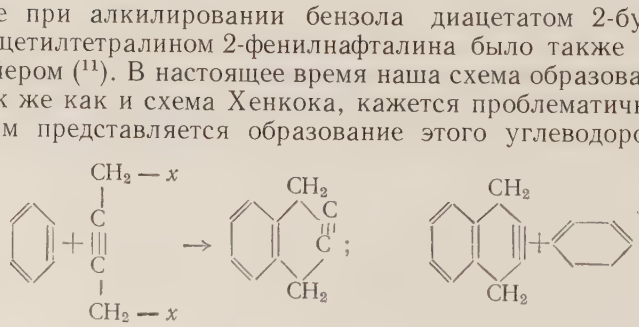
# ОБ АЛКИЛИРОВАНИИ БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ УКСУСНОКИСЛЫМИ ЭФИРАМИ γ-АЦЕТИЛЕНОВЫХ ГЛИКОЛЕЙ

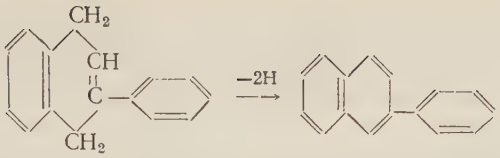
В течение ряда лет нами изучается алкилирование бензола как бутин- диолом, так и различными его гомологами ([1–6]). Впервые был синтезирова этим методом ряд полициклических ароматических углеводородов, которы однако, мы вследствие неточностей в определении молекулярных весов (опре делявшихся криоскопическим методом в бензоле) и других причин приписа ли неправильное строение. В работе ([7]) мы исправили допущенную нето ность, признав первый из синтезированных нами углеводородов за 2-фенил нафталин (I). Там же мы дали предположительную схему образовани 2-фенилнафталина. Копию нашей статьи мы послали проф. Хенкок (Ree College, Portland, Oregon USA), который также изучает алкилирование ар матических углеводородов бутиндиолами и с которым мы состояли в пер писке. В своем ответном письме, присланном нам в июле 1957 г., прос Хенкок признал наши новые представления о строении этого углеводоро правильными. Он лишь предложил другую схему его образования, в соо ветствии с которой сначала образуется 2,3-дифенилбутадиен 1—3, которы под действием HCl изомеризуется в 3-метил-3-фенил-гидринден, превраща ющийся затем в результате дегидрирования и расширения цикла под действи ем кислот Льюиса в 2-фенилнафталин. Он обратил также наше внимание н то, что второй из синтезированных нами углеводородов — продукт алкили рования бензола диацетатом тетраметилбутиндиола с т. пл. 83—84°, которы был получен впервые одним из нас в 1952 г. ([8,3,9]), является 5, 5, 10,10-тетраметил-4b, 5, 9b, 10-тетрагидроиндено (2,1-a) инденом II ([10])



II

Образование при алкилировании бензола диацетатом 2-бутин-1,4-диола наряду с ацетилтетралином 2-фенилнафталина было также подтверждено недавно Мейером ([11]). В настоящее время наша схема образования углеводорода (I), так же как и схема Хенкока, кажется проблематичной. Более вероятным нам представляется образование этого углеводорода по схеме:





Что же касается строения вышеуказанного углеводорода с т. пл. 83—84°, то на основании определения молекулярных весов (уже по Расту), сравнения соответствующих свойств, получения бромида с т. пл. 312—313° и исследований спектрального характера мы пришли к выводу, что ему действительно, как считает Хенкок, следует приписать строение (II), а его гомологам строение, аналогичное строению гомологов углеводорода (II) ([9]).

В настоящей работе были изучены реакции конденсации в присутствии безводного $AlCl_3$: 1) диацетата 2,5-диметил-гептин-3-диола-2,5 с толуолом, 2) моноацетата ди-(1-окси)-циклогексилацетилена с толуолом и 3) диацетата тетраметилбутиндиола с толуолом и *n*-ксилолом.

I. Синтезированный нами 2,5-диметил-гептин-3-диол-2,5 в соответствии с литературными данными имел т. пл. 43—45° ([12]). Ацетилированием этого диола уксусным ангидридом в ранее описанных условиях получен диацетат с т. кип. 97—100°/2—3 мм; $d_4^{20}$ 0,9065; $n_D^{20}$ 1,4531 (выход 60% теории). Израсходовано 2,22 мл 0,5 *N* спиртового раствора КОН $C_{13}H_{20}O_4$. Вычислено 2,26 мл. Качественное испытание на ацетиленовую тройную связь дало положительную реакцию.

К охлаждаемой ледяной водой смеси 60 г бензола (0,769 мол.) и 12,4 г безводного $AlCl_3$ (0,094 мол.) прилиты по каплям в течение 40 минут 10 г диацетата. Температура при этом поддерживалась в пределах 5—10°. Колба постепенно подогревалась на водяной бане. Около 40—45° начиналось заметное выделение HCl, продолжавшееся недолго и возобновлявшееся с повышением температуры. После этого реакция проводилась при 70—80° приблизительно еще 2 часа. Обработкой комплекса обычным путем получено 11,57 г конденсата, многократной фракционировкой которого выделена фракция 3,58 г, т. кип. 80—85°/1—2 мм, $d_4^{20}$ 0,9964, $n_D^{20}$ 1,4775. Идентичный продукт был получен также при взаимодействии свободного $AlCl_3$ непосредственно с диацетатом в деароматизированном лигроине, когда реагирующие вещества были взяты в равномолекулярных соотношениях и реакцию проводили около 2 часов нагреванием смеси до 75—80°. Фракция с т. кип. 80—85°/1—2 мм отвечает 3-хлор-4-ацетокси-2,5-диметилгептадиену-2,4.

Найдено %: Cl 16,28; 16,61; M 212,06; 217,65
$C_{11}H_{17}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 16,4; M 216,5.

0,7 г вещества, растворенного в 60 мл ледяной уксусной кислоты, окислено 3,5 г $CrO_3$ в течение 4 часов. Разбавлено дистиллированной водой и часть жидкости отогнана. Первые порции дистиллата обработаны раствором 2,4-динитрофенилгидразина. Дробной кристаллизацией осадка выделен продукт с т. пл. 125—127°, не показавший депрессии с 2,4-динитрофенилгидразоном ацетона с т. пл. 125—126° ([13]), и вещество с т. пл. 115—116°, которое также не дало депрессии с 2,4-динитрофенилгидразоном этилметилкетона ([13]). Основная часть раствора экстрагирована эфиром (30 см³ × 5), растворитель отогнан и остаток сублимирован при 130—140° в течение 3 часов. Полученный таким путем сублимат, перекристаллизованный из этилового спирта, имеет т. пл. 99—101° и в смешанной пробе с чистым образцом щавелевой кислоты депрессию температуры плавления не обнаруживает.

Фракция (2,76 г) с т. кип. 170—172°/1—2 мм, $d_4^{20}$ 1,0440; $n_D^{20}$ 1,5825, отвечает углеводороду $C_{21}H_{24}$ (III) (выход 24% теории). Из продуктов окисления его $CrO_3$ в ледяной уксусной кислоте в вышеописанных условиях выделены и идентифицированы ацетон, метилэтилкетон и бензойная кислота. Он обнаруживает такие же свойства, как и другие углеводороды, получен-

ные таким путем. Непродолжительным окислением (III) (см. табл. 1) $CrO_3$ в ледяной уксусной кислоте в течение 30—40 мин. выделено нейтрального характера кристаллическое вещество с т. пл. 144—145°

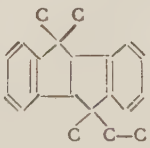
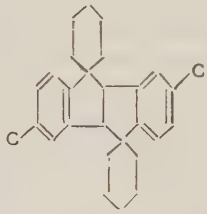
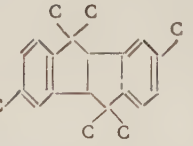
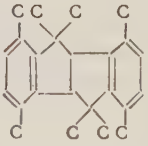
Найдено %: C 81,55; 81,50; H 7,18; 7,27; M 318,4 324,3
$C_{21}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 82,35; H 7,18.

Бромированием фракции с т. кип. 170—172°/1—2мм в $CCl_4$ на холоду получен бромид с т. пл. 248—249°.

Найдено %: Br 37,17
$C_{21}H_{22}Br_2$. Вычислено %: Br 36,86.

II. Конденсацией моноацетата ди-(1-окси)-циклогексилацетилена с толуолом в аналогичных условиях получен углеводород состава $C_{28}H_{34}$ (IV) (табл. 1). Он закристаллизовался сейчас же после удаления растворителя из конденсата. Дважды перекристаллизованный (смесь спирта с бензолом 2 : 1) продукт имеет т. пл. 250—251° и характеризуется такими же свойствами, как ранее описанные углеводороды (выход 10—12% теории).

Таблица 1

| Углеводород | Формула | | Анализ | | В *н*-гептане | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | найдено, % | вычислено, % | $\lambda_{макс}$ мμ | lg $\varepsilon_{макс}$ |
| Углеводород (III) $C_{21}H_{24}$, т. кип. 170—172°/ 1—2 мм |  | C | 91,2; 91,03 | 91,30 | 260 | 3,49 |
| | | H | 8,60; 8,65 | 8,69 | 266 | 3,52 |
| | | *M* | 273; 276 | 276 | 273 | 3,51 |
| | | *MR* | —88,29 | —87,5 | | |
| Углеводород (IV) $C_{28}H_{34}$, т. пл. 250—251° |  | C | 90,87; 90,94 | 90,81 | (265) | (3,21) |
| | | H | 9,37; 9,38 | 9,18 | 271 | 3,42 |
| | | *M* | 373,8; 363,6 | | 278 | 3,52 |
| Углеводород (V) $C_{22}H_{26}$, т. кип. 138—140°/1 мм |  | C | 90,47; 90,61 | 91,03 | 258 | 3,40 |
| | | H | 9,22; 9,14 | 8,96 | 272 | 3,49 |
| | | *M* | 280; 285 | 290 | | |
| | | *MR* | —93,11 | —92,19 | 278 | 3,51 |
| Углеводород (VI) $C_{24}H_{30}$, т. пл. 136—137° |  | C | 90,27; 90,56 | 90,56 | | |
| | | H | 9,52; 9,68 | 9,43 | 267 | 2,71 |
| | | *M* | 316 | 318 | | |

III. Конденсация диацетата тетраметилбутиндиола с толуолом. Количество реагирующих веществ: диацетат 30 г (0,131 мол.), безводный $AlCl_3$ 36 г (0,270 мол.), толуол 88 г (0,956 мол.). Продолжительность конденсации 8 час. Максимальная температура в конце реакции 97—100°. Многократной фракционировкой конденсата наряду с другими веществами, которые еще не исследовались, выделен не вполне чистый продукт с т. кип. 138—140° (1 мм), $d_4^{20}$, 1,0099; $n_D^{20}$ 1,5670, приближающийся по составу к $C_{22}H_{26}$ (V) (выход 20% теории). По своему химическому поведению он также обнаруживает сходство с вышеупомянутыми углеводородами. При стоянии он заметно окисляется, приобретая желтый цвет.

IV. Конденсация диацетата тетраметилбутиндиола с *n*-ксилолом. Для реакции был взят дважды перегнанный над металлическим натрием *n*-ксилол, т. кип. 134°/730 мм; $n_D^{20}$ 1,4950, т. замерзания +13° ([14]). Реакция проводилась в вышеописанных условиях постепенным подогреванием колбочки (после добавления диацетата) до 100° в течение 1 часа. Из 20 г диацетата получено 19,78 г конденсата, перегонкой которого выделены три широкие фракции. Вышекипящая фракция т. кип. 170—190°/2—3 мм в количестве 4,1 г при добавлении небольшого количества ацетона почти полностью закристаллизовалась. Перекристаллизованный несколько раз из этанола продукт имеет т. пл. 136—137° и близко отвечает углеводороду состава $C_{24}H_{30}$ (VI). У.-ф. спектры и предполагаемое строение синтезированных углеводородов приведены в табл. 1.

Спектр углеводорода (VI) имеет такой же характер, как (II), (III), (IV) и (V), но в области 260 мμ отсутствуют полосы, характерные для тонкой структуры. Интенсивность полосы занижена по сравнению с интенсивностью углеводородов (III), (IV) и (V). Такое изменение спектра поглощения при введении дополнительно метильных групп, быть может, связано с деформацией некоторых валентных углов молекулы. Наличие в углеводородах (III) и (V) полос поглощения в области 295 мμ, по-видимому, следует объяснить присутствием незначительной примеси.

Для (III), а также продукта его дегидрирования — углеводорода с т. пл. 216° ([6,9]) были получены и.-к. спектры поглощения. (Спектрометр ИКС-11, с призмой NaCl в растворах $CCl_4$ и $CS_2$). Были обнаружены следующие полосы (в $см^{-1}$): (III) — 725 (ср.), 762 (оч. с.), 790 (сл.), 809 (ср.), 820 (сл.), 867 (ср.), 895 (ср.), 916 (сл.), 942 (с.), 977 (сл.), 1012 (оч. с.), 1026 (с.), 1080 (ср.), 1112 (ср.), 1132 (сл.), 1155 (с.), 1188 (ср.), 1228 (с.), 1257 (сл.), 1284 (с.), 1321 (ср.), 1363 (с.), 1375 (оч. с.), 1423 (сл.), 1446 (оч. с.), 1474 (оч с.), 1580 (сл.). Для углеводородов с т. пл. 216—217°: 710 (ср.), 753 (оч. с), 762 (сл.), 786 (сл.), 857 (с.), 928 (ср.), 986 (с.), 1010 (с.), 1072 (с.), 1110 (ср.), 1144 (ср.), 1168 (сл.), 1214 (с.), 1248 (с.), 1298 (ср.), 1330 (сл.), 1360 (с.), 1368 (с.), 1458 (оч.с.), 1605 (с.). Общий характер и.-к. спектра (III) подобен ранее найденному для (II), в частности для них характерны полосы в области 730—760 $см^{-1}$, 950—1050 $см^{-1}$ и 1480—1580 $см^{-1}$. Кроме того, у них наблюдаются две полосы 1363—1375 $см^{-1}$, отвечающие гем-замещенной группе $CH_3$. Интересно заметить, что при переходе к углеводороду с т. пл. 216—217°, частоты гем-замещенного атома С сохраняются, но появляются новые линии, обычно связанные с монозамещенным ароматическим кольцом: 710, 1010, 1072, 1605 $см^{-1}$. Вместе с этим в спектре углеводорода с т. пл. 216—217° наблюдается интенсивность полосы 753 $см^{-1}$, встречающаяся в (III) и других 1,2-замещенных бензола.

Ультрафиолетовые спектры поглощения были сняты Т. Н. Шкуриной, инфракрасные — Ю. П. Егоровым.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Институт химии
Академии наук ГрузССР

Поступило
23 IV 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Р. М. Лагидзе, А. Д. Петров, ДАН, **83**, 235 (1952). [2] Р. М. Лагидзе, Тр. Инст. химии АН ГрузССР, **12**, 157 (1956). [3] Р. М. Лагидзе, Н. Р. Лоладзе, Сообщ. АН ГрузССР, **8**, 608 (1955). [4] Р. М. Лагидзе, А. И. Двалишвили, Сообщ. АН ГрузССР **3**, 205 (1955). [5] Р. М. Лагидзе, Н. К. Иремадзе, Т. П. Чигогидзе, ЖОХ, **27**, 54 (1956). [6] Р. М. Лагидзе, Ш. Д. Куправа, ДАН, **110**, 795 (1956). [7] Р. М. Лагидзе, Н. Р. Лоладзе, А. Д. Петров, Сообщ. АН ГрузССР, **3**, 279 (1957). [8] Р. М. Лагидзе, Докторская диссертация, М., ИОХ АН СССР, 1952. [9] Р. М. Лагидзе, Материалы научной сессии институтов химии Академий наук республик Закавказья, Баку — Ереван, 1956—1957. [10] S. G. Smith, G. F. Wright, Canad. J. Chem., **32**, 729 (1954). [11] G. Maier, Chem. Ber., **12**, 2949 (1957). [12] А. Т. Бабаян, Изв. АН АрмССР, 5—6, 10—11, 135 (1941). [13] Р. Шрейнер, Р. Фьюсон, Систематический качественный анализ органических соединений, ИЛ, 1950, стр. 259. [14] G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, **3**, p. 75.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*ХИМИЯ*

И. А. ЛИВШИЦ и Л. М. КОРОБОВА

# ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВЫСШИХ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

*(Представлено академиком В. А. Каргиным 24 III 1958)*

В последние годы в Советском Союзе и США синтезированы полимеры изопрена, которые по комплексу свойств больше других, ранее известных синтетических каучуков, приближаются к натуральному каучуку ([1–5]).

Интересно было выяснить, в какой мере высокая прочность в сочетании с высокой эластичностью, характерные для вулканизатов натурального каучука, свойственны полимерам других диеновых углеводородов. С этой целью были синтезированы полимеры 2-метилпентадиена-1,3, 2-этилбутадиена-1,3 и 2-изопропилбутадиена-1,3.

2-метилпентадиен-1,3 был получен при контактном превращении смеси изопропилового спирта и ацетона на видоизмененном катализаторе С. В. Лебедева по способу Ю. А. Горина и А. А. Васильева ([6]). Выделение его из смеси с другими углеводородами производилось путем ректификации на лабораторной колонке, эффективностью 100 т. т.

2-этилбутадиен-1,3 получался по способу, с помощью которого Марвел с сотр. первоначально пытались получить этот углеводород ([7]) — с тем отличием, что для дегидратации 2-этил-2-оксибутена-1, получающегося в качестве промежуточного продукта при этом синтезе, применялся не кислый сернокислый калий, а катализатор, приготовленный пропиткой кусочков кокса раствором фосфорнокислого натрия, фосфорной кислотой и фосфорнокислым бутиламином ([8]).

Выход 2-этилбутадиена-1,3 составлял 32,4% от теоретического. 2-изопропилбутадиен-1,3 получен по способу Марвела ([7,9]).

Полученные мономеры характеризовались следующими константами: 2-метилпентадиен-1,3, т. кип. 75,5°/760 мм; $n_D^{20}$ 1,4455, $d_4^{20}$ 0,7179; 2-этилбутадиен-1,3, т. кип. 66,6°/760 мм; $n_D^{20}$ 1,4328, $d_4^{20}$ 0,7154; 2-изопропилбутадиен-1,3, т. кип. 86—87°; $n_D^{20}$ 1,4318, $d_4^{20}$ 0,7252.

Таблица 1

Полимеризация алкилбутадиенов

| Мономер | Полимериз., °С | Способ полимериз. | Длительность процесса, час. | Пластичность полимера |
|---|---|---|---|---|
| 2-этилбутадиен-1,3 | 50 | Литием | 5 | 0,38 |
| | 50 | » | 0,5 | 0,59 |
| | 70 | Бутилом | 0,08* | Неопределима |
| 2-изопропилбутадиен-1,3 | 50 | Литием | 4,5 | 0,37 |
| | 70 | » | 7 | 0,39 |
| 2-метилпентадиен-1,3 | 50 | » | 16 | 0,66 |
| | 70 | Бутилом | 7 | 0,62 |

* Более точно 5 мин.

При полимеризации изопрена, с целью получения каучука, аналогичного натуральному, другие исследователи в качестве возбудителя процесса применяли металлический литий или катализатор Циглера ([5]). При полимери-

Таблица 2

Свойства полимеров алкилбутадиенов

| Полимер | Пластичность | Т. стеклов., °С | Свойства вулканизатов ненаполненных смесей | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | прочность, кГ/см² | относительное удлинение, % | остаточное удлинение, % |
| Полиизопрен | 0,35 | —68 | 235 | 1180 | 14 |
| Полиэтилбутадиен | 0,56 | —76 | 200 | 1220 | 14 |
| Полиизопропилбутадиен | 0,36 | —52 | 116 | 1080 | 16 |
| Полиметилпентадиен | 0,66 | —28 | 200 | 620 | 14 |

зации высших диеновых углеводородов мы также применили металлический литий; в части опытов в качестве возбудителя применялся литий-бутил. Полимеризация проводилась в стеклянных ампулах при температурах от 50 до 100°. Глубина полимеризаций достигала 98—100%.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, процесс полимеризации 2-этилбутадиена-1,3 и 2-изопропилбутадиена-1,3 протекает с удовлетворительной скоростью.

Наличие в молекуле 2-метилпентадиена метильной группы в α-положении к двойной связи приводит к резкому замедлению процесса полимеризации. При полимеризации в присутствии литий-бутила процесс длился 16 час. при 50° и 7 час. при 70°. Полимеризация 2-этилбутадиена при 70° продолжалась 5 мин.

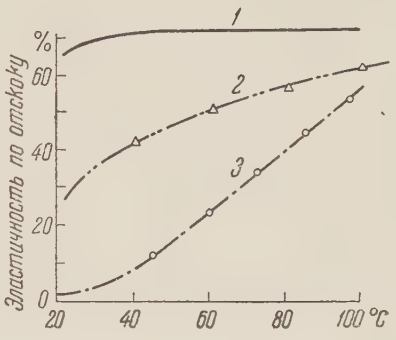



Рис. 1. Эластичность по отскоку вулканизатов ненаполненных смесей. *1* — 2-этилбутадиена-1,3, *2* — 2-изопропилбутадиен-1,3, *3* — 2-метилпентадиен-1,3

Полученные полимеры значительно отличаются друг от друга по температуре стеклования (табл. 2).

Сравнительно высокую температуру стеклования имеет полимер метилпентадиена, в котором на каждое звено, присоединенное в положение 1,4, приходится по две метильные группы. Более низкую температуру стеклования имеет полиизопропилбутадиен, содержащий изопропильную группу в звене. Наиболее низкая температура стеклования у полиэтилбутадиена, она даже ниже температуры стеклования натурального каучука и полиизопрена*.

По прочности вулканизатов ненаполненных смесей полимеры этилбутадиена и метилпентадиена мало отличаются от полиизопрена. Однако полимеры метилпентадиена имеют малую эластичность (рис. 1). Полиэтилбутадиен и по эластичности не уступает полиизопрену.

* Как это было ранее показано Марвелом и др. ([11]), полимер 2-этилбутадиена-1,3, полученный полимеризацией в эмульсии, также имел низкую температуру стеклования (—70,5°).

Этими исследованиями показано, что не только изопреновый, но и полиэтилбутадиеновый каучук обладают высокой прочностью и высокой эластичностью в вулканизованном состоянии. Последний по морозостойкости несколько превосходит изопреновый каучук.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступило
22 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Коротков, К. Б. Пиотровский, Д. П. Феринг е р, ДАН, **110**, 89 (1956). [2] С. А. Субботин, В. В. Самолетова, А. К. Знаменская, Хим. пром., № 7, 21 (1956). [3] Rubb. Age, **76**, № 4, 588 (1955), [4] Rubb. J., **129**, № 9, 278 (1955) [5] Rubb. Age, **78**, № 1, 99 (1955). [6] Ю. А. Горин, А. А. Васильев, А. К. Пантелеева, ЖОХ, **17**, 917 (1947). [7] C. S. Marvel, R. L. Myers, J. H. Saunderers, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1694 (1948). [8] J. W. Rephe, Azetylene Chemistry, N. Y., 1949, p. 10. [9] C. S. Marvel, L. R. Williams, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3842 (1948). [10] Chem. and Eng. News, **33**, 5026 (1955). [11] C. S. Marvel, J. L. R. Williams, H. E. Baumgarten, J. Polymer, **4**, 583 (1949).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*ХИМИЯ*

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ и И. И. КРИЦКАЯ

# СТЕРЕОХИМИЯ σ, π-СОПРЯЖЕНИЯ

## α-ХЛОРМЕРКУРКАМФЕНИЛОН

В начале 1950 г. одним из нас ([1]) был сопоставлен ряд факторов пониженной (или отсутствующей) способности к реакциям обмена у атомов (или групп), связанных с углеродным атомом у головы моста бициклической системы. В октябре 1950 г. появился обзор Фоусетта ([2]) на ту же тему. Инертность трактуется здесь с точки зрения правила Бредта ([3]) о невозможности образования двойной связи у головы моста бицикла. Действительно, ряд явлений инертности атомов у головы моста бициклов естественно объясняется правилом Бредта — сюда относятся, например, неспособность к энолизации α-бициклических кетонов, невозможность дегидратации и дегидрогалоидирования за счет атомов H, Hal, OH у головы моста. Ряд других явлений, как невозможность декарбоксилирования β-кетонокислот с карбоксилом у головы моста (камфенилонкарбоновая кислота, например, перегоняется без разложения при 312°, тогда как 1,3-3-триметилциклогексанон-2-карбоновая кислота разлагается уже при комнатной температуре), необменоспособность водородов камфенилона на дейтерий даже в присутствии оснований ([4]) (в противоположность моноциклическим кетонам аналогичной структуры 2,6,6-триметилциклогексанону и 2-метил-6-спиродеканону) уже требует специальных доказательств прохождения реакций декарбоксилирования β-кетонокислот и дейтерообмена в кетонах через стадию энолизации. Механизм декарбоксилирования дан в работах Педерсена ([5]). Широко изученная необменоспоссбность галоида у головы моста, очевидно, не имеет отношения к правилу Бредта, но объясняется необходимостью вальденовского обращения при нуклесфильном обмене. Между тем вальденовское обращение в жесткой системе бицикла у головы моста невозможно. Факты необменоспособности атомов у головы моста, которые явно невозможно объяснить ни тем, ни другим путем, побудили одного из нас в 1950 г. высказать предположение о несбходимости параллельности осей σ- и π-электронных облаков для полного проявления σ,π-сопряжения и выключения сопряжения при перпендикулярности этих осей ([1]). Это требование — аналог требования о плоскостности ππ-сопряженной системы. Примером проверки этой гипотезы и служит настоящая работа. В 1956 г., по-видимому, не зная нашей статьи 1950 г., аналогичное допущение опубликовали Корей и Снеен ([5a]) в применении к энолизации циклических кетонов с различной конформацией α-C—H-связи (аксиальной и экваториальной).

Синтезированный нами α-хлормеркуркамфенилон имеет ртутный атом, связанный с углеродным в голове моста, являющимся одновременно α-атомом относительно карбонила. Атом ртути, связанный с α-углеродом кетонов как открытых, так и циклических и альдегидов, обладает исключительной обменоспоссбностью, далеко превосходящей таковую ртути в ее алкильных соединениях. α-Хлормеркуроксосоединения гидролизуются водой в присутствии KJ с заменой ртути на водород. Та же замена совершается действием разбавленных минеральных кислот на холоду. Они трифенилметилируются трифенилхлорметаном, аммиаком легко симметризуются в α-меркур-бис-оксссоединения. Их атом ртути легко подвергается изотопному обмену как с металлической ртутью, так и с сулемой, меченными посредством радиоактивной $Hg^{203}$, как показали работы О. А. Реутова и У Ян-цей ([6]). Симметричные меркур-бис-α-оксосоединения еще более реакционноспособны.

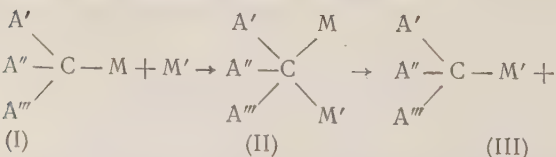
По данным Уинстейна ([7]), ртуть у головы моста в отсутствие карбонильной группы (в 4-меркур-бис-камфане), если и менее подвижна, чем в диалкил-

ртути, то незначительно. Так, она замещается на галоид, при действии водных растворов сильных минеральных кислот или при нагревании с концентрированной уксусной кислотой — на водород.

4-хлормеркуркамфан симметризуется при действии станнита натрия в 4-меркурбискамфан, и последний с сулемой легко дает исходный хлормеркуркамфан. Сумма этих фактов говорит о том, что такого рода обмены идут без вальденовского обращения, невозможного у головы моста. Действительно, прямые опыты одного из нас, О. А. Реутова и Кноль ([8]) и Реутова с сотр. ([9]) показали, что обмен $R'R''R'''$ HgCl как с $Hg^{203}$, так и с $Hg^{203}Br_2$, совершаются без изменения конфигурации. Следовательно, сам факт нахождения ртути у головы моста не может служить причиной ее необменоспособности. Ранее в работе одного из нас и И. Ф. Луценко ([10]) было показано, что причина подвижности ртути в α-меркурированных оксосоединениях не энолизация, а сопряжение связей Hg — C и C=O. Между тем ртутный атом α-хлормеркуркамфенилона обладает исключительной инертностью, неожиданно превосходящей даже вещества Уинстейна. Влияние α-карбонила полностью выключено. По нашей просьбе О. А. Реутов и У Ян-цей ([6]) сравнили обменоспособность ртути в α-хлормеркуркамфенилоне и в α-броммеркурциклогексаноне. В первом обмен с $Hg^{203}$ и с $Hg^{203}Br_2$ не шел совершенно ни в каких условиях (40 час. 75—100°), тогда как во втором обмен с металлом проходил на 100% за 2 часа при 23°, а с бромной ртутью за 2 часа при 50° (ацетон). Хлормеркуркамфенилон не реагирует при многочасовом кипячении с крепкой соляной кислотой, связь ртути с углеродом не затрагивается обычными симметризующими агентами, и в их числе KJ, отсутствует реакция с $(C_6H_5)_3CCl$. С трудом удалось осуществить симметризацию в ди-α-камфенилонилртуть, нагревая до 215—220° соответствующий сульфид. Реакция $R_2Hg + HgCl_2 \rightarrow 2RHgCl$ (текущая без вальденового обращения) на нашем примере протекает, хотя и медленно. Совершенно отсутствует реакция с концентрированной уксусной кислотой (80°, 13 час.). Значительно медленнее, чем в соединениях Уинстейна, происходит восстановление хлормеркуркамфенилона $LiAlH_4$, а также реакция с йодом в диоксане. Эта исключительная инертность системы Hg—C—C=O, таким образом, не зависит от эффекта вальденовского обращения и не сводится к правилу Бредта. Единственным остающимся объяснением является выключение сопряжения Hg—C- и C=O-связей в результате перпендикулярного расположения осей электронных облаков и выключения возможности перекрытия последних.

Сформулированная нами в 1950 г. и получившая в настоящей работе дальнейшие доказательства закономерность шире, чем правило Бредта. Но она, очевидно, включает правило Бредта как частность. Действительно, перекрывание электронных облаков двух электронов σ и π по одному из двух пар σ- и π-связей соседних углеродных атомов возможно в наибольшей степени при параллельности оси σ-связи и оси π-облака. В этом случае электрон σ-связи в какой-то степени начинает играть роль π-электрона, завязывая (перманентно или в переходном состоянии) зачаточную π-связь с π-электроном соседнего углерода. Если по характеру реакции в результате ее такая зачаточная π-связь должна была бы перейти в настоящую π-связь, вступает в силу запрет Бредта.

Требует объяснения и неожиданно еще большая инертность ртути в α-хлоркамфенилоне сравнительно с соединениями Уинстейна. Можно думать, что переходный комплекс при реакциях замещенияи (гомолитических и электрофильных), текущих без вальденовского обращения, имеет конфигурацию (II). Валентные углы ACA должны быть сжаты в (II) по сравнению с (I) или (III), а это должно вести к повышению энергии активации при замещении атома у головы моста бицикла с его жесткой структурой, уменьшен-



(I) (II) (III)

ной против 109° величиной C—C″—C валентных углов и малой возможностью дальнейшего сжатия углов. Такое повышение энергии активации будет еще больше, если бицикл вместо тетраэдрического атома углерода с естественным валентным углом 109° будет включать карбонильный углерод с естественным валентным углом 120°, уже сжатым до величины, меньшей 109°. Дальнейшее сжатие в этом случае отклонением уже не от 109°, а от 120° должно резко повысить энергию переходного состояния. Если такое рассуждение верно, то замена в α-меркурированном камфенилоне карбонильного кислорода на водород должна повысить подвижность ртути до степени, присущей веществам Уинстейна. Напротив, замена O на $CH_2$ с образованием группировки $C{=}CH_2$ не должна изменить неподвижности ртути.

## Экспериментальная часть

Так как прямое меркурирование камфенилона не идет ни в каких условиях, а соответствующее галоидное производное нереакционноспособно, мы применили для наших целей разработанную Разуваевым с сотр. ([11]) реакцию разложения органических перекисей в присутствии ртути или ртутных солей карбоновых кислот.

Перекись камфеноноила получалась при продолжительном встряхивании эфирного раствора хлорангидрида камфеноновой кислоты (т. пл. 31°) ([12]) с щелочным раствором 10% перекиси водорода. Эфирный слой многократно извлекался 5% раствором бикарбоната натрия. Выход перекиси 22%, т. разл. 110—112°. Йодометрическое титрование дало 91% активного кислорода.

$C_{20}H_{26}O_6$. Найдено %: C 66,46; 66,45; H 7,29; 7,39
Вычислено %: C 66,28 H 7,23.

Разложение перекиси камфеноноила в присутствии мелкораздробленной металлической ртути в кипящем бензоле дает только α-фенилкамфенилон — отгоняющееся с паром кристаллическое вещество с т. пл. 56—57° (из спирта).

$C_{15}H_{18}O$. Найдено %: C 83,93; 83,72; H 8,52; 8,56
Вычислено %: C 84,05; H 8,46.

К успеху привела реакция перекиси камфеноноила с ртутной солью камфеноновой кислоты, проведенная без растворителя, в расплаве. 2 г ртутной соли и 1,5 г перекиси тщательно смешивались и осторожно нагревались при быстром перемешивании до 70—80°. Постепенно разыгрывающаяся реакция достигает взрывоподобного характера, причем выделяется значительное количество металлической ртути. После взрыва почерневшая реакционная масса нагревалась еще 30 мин., затем к ней по охлаждении приливался водно-ацетоновый раствор избытка хлористого калия. Смесь перемешивалась 3—4 часа, оставлялась на ночь и перегонялась с водяным паром. В отгоне найден α-бикамфеноноил — белое кристаллическое вещество с характерным терпеновым запахом. Пластинки с т. пл. 85—86° из спирта.

$C_{18}H_{26}O_2$. Найдено %: C 78,40; 78,52; H 9,33; 9,47
Вычислено %: C 78,79; H 9,55.

Кроме того, с паром отгоняется неизвестное вещество с т. пл. 122—123°. В перегонной колбе остается большое количество смолы, а из водной части извлечением эфиром получается 1,4 г смеси камфеноновой кислоты (1,2 г) и α-хлормеркуркамфенилон (от 0,2 до 0,4 г). Раскристаллизовываются эти вещества из спирта. α-Хлормеркуркамфенилон — хорошо кристаллизующееся белое вещество, несколько растворимое в воде и хорошо растворимое в большинстве органических растворителей, не растворяется в петролейном эфире, т. пл. 134—136°.

$C_9H_{13}HgClO$. Найдено %: C 29,01; 29,01; H 3,46; 3,61; Hg 53,35, 53,34; Cl 9,23; 9,27
Вычислено %: C 28,96; H 3,51; Hg 53,74; Cl 9,49

Ацидолиз хлормеркуркамфенилона кипящей конц. соляной кислоты в течение 3 час. или при комнатной температуре в течение нескольких дней совершенно не прошел. Вернулся исходный продукт, реакция с $H_2S$ дала только белый игольчатый осадок сульфида с т. разл. 212—214° (из спирта).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Найдено %: | C 30,65; 30,77; | H 3,74, 3,85 | |
| $C_{18}H_{26}Hg_2SO_2$. | Вычислено %: | C 30,56; | H 3,70. | |

В противоположность α-хлормеркурацетону и гомологам α-хлормеркуркамфенилон не взаимодействует в водном растворе с йодистым калием с образованием щелочи, а дает йодмеркуркамфенилон из спирта иглы с т. пл. 134—135°. Разлагается при стоянии на свету.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Найдено %: | C 23,54, 23,60; | H 2,88, 2,86 | |
| $C_9H_{13}HgJO$. | Вычислено %: | C 23,26; | H 2,82. | |

При попытке симметризации станнитом натрия при комнатной температуре мы выделили низкоплавкий продукт, имеющий кислые свойства: вероятно, произошло раскрытие цикла под действием щелочи.

Если обрабатывать хлормеркуркамфенилон водным раствором тиосульфата натрия при нагревании, то получается описанный выше сульфид с т.разл. 212—214°. В результате нагревания его до 215—220° в течение 15 мин., извлечения ацетоном образовавшейся черной массы, кипячения экстракта с активированным углем выделены иглы ди-2-камфенилонилртути с т. пл. (из водного спирта) 112—114° и выходом 80% теории.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Найдено %: | C 45,77; 45,60; | H 5,35; 5,33; | Hg 42,39; 41,80 |
| $C_{18}H_{26}O_2Hg$. | Вычислено %: | C 45,52; | H 5,52; | Hg 42,23. |

Реакция, обратная симметризации с $HgCl_2$ в абс. эфире, через 16 час. дала хлормеркуркамфенилон с выходом 50%.

При нагревании до кипения ди-α-камфенилонилртути с конц. HCl в течение 30 мин. получен α-хлормеркуркамфенилон с выходом 88%; т. пл. 131°.

Восстановление α-хлормеркуркамфенилона избытком $LiAlH_4$ в эфирном растворе при комнатной температуре за 65 час. дало 72% α-броммеркуркамфенилона (в реакционной среде присутствовал LiBr), т. пл. 158°, и около 10% камфенилола, т. пл. 84—86° ([13]).

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено %: | C 25,67; 25,99; | H 3,40, 3,38; | Br 18,69; 18,97; | Hg 47,72; 47,82 |
| $C_9H_{13}OHgBr$. | Вычислено %: | C 25,89; | H 3,13; | Br 19,14; | Hg 48,01. |

Реакция йодмеркуркамфенилона с йодом в абсолютном, свободном от перекисей диоксане проводилась в токе чистого азота. Система откачивалась до 0,5 мм и затем заполнялась азотом. После восьми таких циклов растворы йода и йодмеркуркамфенилона смешивались при комнатной температуре. Обесцвечивания заметно не происходило. Через 45 час. количество йода в реакционной смеси определялось титрованием. Найдено, что только 30% взятого йода вступило в реакцию.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
21 IV 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ, в. 132 (1950). [2] F. S. Fawcett, Chem. Revs, **47** (1950). [3] J. Bredt, Lieb. Ann., **437**, 1 (1924). [4] А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, К. А. Печерская, З. Н. Парнес, Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, стр. 592. [5] K. J. Pedersen, J. Phys. Chem., **58**, 243 (1936). [5a] E. J. Correy, R. A. Sneen, J. Am. Chem. Soc., **78**, 6269 (1956). [6] О. А. Реутов, У Янцей, ДАН, **117**, № 6 (1957). [7] S. Winstein, T. G. Traylor, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2597 (1956). [8] А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, П. Кноль, ДАН, **118**, № 1 (1958). [9] О. А. Реутов, Вестн. МГУ, № 4, 223 (1957). [10] А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, ДАН, **59**, 707 (1948). [11] Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Мейер, ЖОХ, **25**, 697 (1955). [12] G. Komppa, A. Klami, Ber., **68**, 2001 (1935). [13] W. Jagelki, Ber., **32**, 1503 (1899).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*ХИМИЯ*

Член-корреспондент АН СССР А. П. ТЕРЕНТЬЕВ и М. Н. ПРЕОБРАЖЕНСКАЯ

# СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 5-МЕРКАПТОИНДОЛА И 5-МЕРКАПТО-1-МЕТИЛИНДОЛА

В связи с высокой физиологической активностью различных индольных соединений, содержащих гидрокси-(или алкокси-) группу в бензольном ядре (серотонин, алкалоиды, резерпин, эзерин и т. д.), синтез и изучение химических свойств и физиологической активности различных производных 5-меркаптоиндола представляет значительный интерес. До последнего времени не было описано ни одного замещенного индола, содержащего в 4, 5, 6 или 7 положении атом двухвалентной серы. Действительно, методом Фишера, методом Рейсерта или другими способами, применявшимися для синтеза индолов, замещенных в бензольном ядре, получить такие соединения очень трудно.

Применение разработанного нами нового пути синтеза индолов, замещенных в бензольном ядре ([1]), позволило получить ряд производных 5-меркаптоиндола и 5-меркапто-1-метилиндола. Синтез был осуществлен по следующей схеме. Индол (или 1-метилиндол) восстанавливался в соответствующий дигидроиндол (индолин). Индолин, подобно любому ароматическому амину, вступает в реакцию роданирования. Полученный роданиндолин дегидрировался с образованием роданиндола.

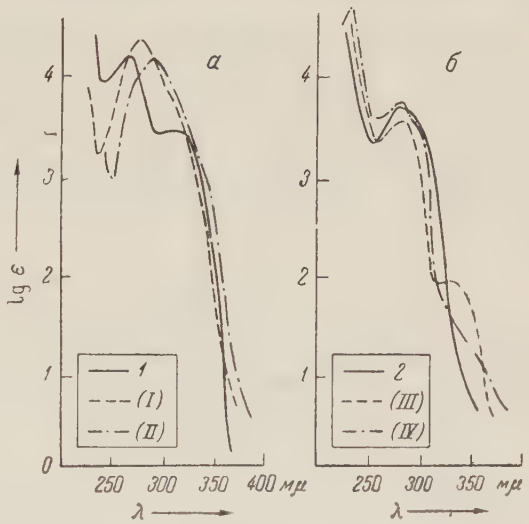
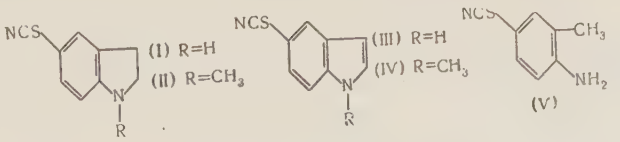



Рис. 1. Ультрафиолетовые спектры индолинов (*а*) и индолов (*б*). *1*—5-бром-1-метилиндол

Таким образом был получен 5-роданиндолин (I), 5-родан-1-метилиндолин (II), 5-роданиндол (III) и 5-родан-1-метилиндол (IV).



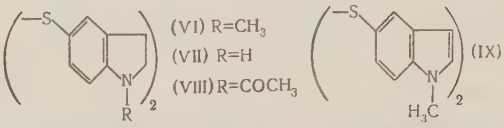

Выход (III), считая на исходный индол, 57%; выход (IV)—34%.

Родан-группа вступает в положение 5 индолинового кольца аналогично тому, как при роданировании *о*-толуидина образуется 5-родан-*о*-толуидин (V) ([2]). При бромировании индолинов также замещается атом водорода, стоящий у 5 углеродного атома. Бромированием 1-метилиндолина нами был получен 5-бром-1-метилиндолин, дегидрированный в 5-бром-1-метилиндол. При окис-

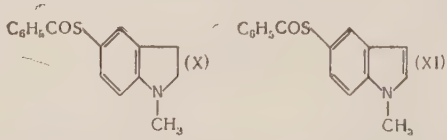
лении последнего хромовой кислотой был выделен 5-бром-1-метилизатин, совпавший с 5-бром-1-метилизатином, синтезированным из изатина.

Интересно отметить, что спектры поглощения в ультрафиолетовой области 5-бром-1-метилиндолина и роданиндолинов несходны, а спектры поглощения (III) и (IV) аналогичны спектру 5 бром-1-метилиндола* (см. рис. 1).

При кипячении со щелочью роданистые соединения образуют дисульфиды. Таким путем — исходя из (II) — был получен соответствующий дисульфид. (VI). Незамещенный у азота дисульфид (VII) удалось выделить только в форме его диацетильного производного (VIII). Исходя из (IV) был получен 5,5-дисульфид-1-метилиндола (IX).




Восстановлением и последующим бензолированием (II) был синтезирован 5-бензоилмеркапто-1-метилиндолин (X), дегидрирование которого хлоранилом в ксилоле дало 5-бензоилмеркапто-1-метилиндол (XI).
Выход (XI), считая на 1-метилиндол, 14%.




Работа с этими веществами требует ряда предосторожностей, так как они вызывают сильный дерматит, появляющийся через 2—3 недели после начала работы.

## Экспериметальная часть

5-Роданиндолин (I). К раствору 11,9 г индолина в 50 мл метилового спирта добавили 40 г роданистого калия, к полученной реакционной смеси при охлаждении ниже 0° и перемешивании добавили по каплям раствор 16 г брома в 20 мл метилового спирта, насыщенного бромистым натрием. По окончании прибавления реакционную смесь вылили в водный раствор соды (500 мл). Выпало масло, которое закристаллизовалось через несколько минут. Выход 17,1 г (97%). Т. пл. 64,5—65° (из метилового спирта).

Найдено %: C 61,46; H 4,53
$C_9H_8N_2S$. Вычислено %: C 61,33; H 4,58.

У.-ф. спектр поглощения (I): $\lambda_{макс} = 272$ мμ; $\lg \varepsilon_{макс} = 4{,}38$.

0,6 г (I) растворили в 50 мл уксусного ангидрида и нагревали до кипения 15 мин.; раствор вылили в воду. Получили 0,6 г кристаллического 1-ацетил-5-роданиндолина. Т. пл. 102,5—103,5° (из гептана).

Найдено %: C 60,32; H 4,59; S 14,54
$C_{11}H_{10}ON_2S$. Вычислено %: C 60,52; H 4,62; S 14,69.

5-родан-1-метилиндолин (II). Получение (II) проводилось в тех же условиях, что и получение (I). Роданировали 13,3 г метилиндолина. Реакционную смесь по окончании прибавления раствора брома вылили на лед. Получили вещество в виде масла, которое закристаллизовалось через несколько часов**.

---

* Спектры снимались на спектрофотометре СФ-4. Растворитель — метиловый спирт.

** Для того чтобы масло закристаллизовалось, обычно бывает необходимо ввести затравку. Для получения небольшого количества кристаллического (II) перегоняли 2—3 г вещества в вакууме. 5-родан-1-метилиндолин переходит при температуре выше 150° при 2 мм рт. ст. с разложением, однако перегнавшаяся красная жидкость легко закристаллизовывается. Перегнать в вакууме большие количества не удается (происходит полное разложение до начала перегонки).

Кристаллы отфильтровали, а из маточного раствора экстракцией эфиром получили дополнительно несколько грамм 5-родан-1-метилиндолина. Суммарный выход 15,9 г (84%). После перекристаллизации из метилового спирта получили 13 г (II). Т. пл. 45—45,5°.

Найдено %: C 63,20; H 5,14;
$C_{10}H_{10}N_2S$. Вычислено %: C 63,11; H 5,30.

У.-ф. спектр поглощения (II): $\lambda_{макс} = 286$ мμ; $\lg \varepsilon_{макс} = 4,16$.

5-роданиндол (III). Раствор 4,1 г 5-роданиндолина и 5,7 г хлоранила в ксилоле (100 мл) нагревали до кипения в течение 2 час. После охлаждения реакционную смесь несколько раз встряхнули с водной щелочью (20%), профильтровали ксилольный раствор и промыли его последовательно водой, соляной кислотой (1 : 1) и вновь водой. После отгонки ксилола в вакууме получили 2,8 г 5-роданиндола (68%). Т. пл. 104—105° (из гептана).

Найдено %: C 62,16; H 3,46
$C_9H_6N_2S$. Вычислено %: C 62,04; H 3,47.

У.-ф. спектр поглощения (III): $\lambda_{макс} = 282$ мμ; $\lg \varepsilon_{макс} = 3,66$; $\lambda_{макс} = 330$ мμ; $\lg \varepsilon_{макс} = 2,04$.

5-родан-1-метилиндол (IV). 4,8 г 5-родан-1-метилиндолина и 6,2 г хлоранила в 100 мл ксилола нагревали до кипения в течение 20 мин. После охлаждения раствор несколько раз встряхнули с 20% щелочью, профильтровали, промыли последовательно водой, соляной кислотой (1 : 1) и водой, отогнали в вакууме ксилол и перегнали оставшееся масло. Вещество перешло при температуре 160—180° при 2 мм рт. ст. Красная маслянистая жидкость, которая быстро закристаллизовалась, 2,4 г (51%). Т. пл. 57—57,5° (из гептана).

Найдено %: C 63,69; H 4,36
$C_{10}H_8N_2S$. Вычислено %: C 63,78; H 4,28.

У.-ф. спектр поглощения (VI): $\lambda_{макс} = 235$ мμ; $\lg \varepsilon_{макс} = 4,72$; $\lambda_{макс} = 288$ мμ; $\lg \varepsilon_{макс} = 3,74$. Отметим, что смешанная проба с 5-родан-1-метилиндолином не дает депрессии температуры плавления. Т. пл. смеси (II) — (IV) (1 : 1) 46—47°.

1,1-диметил-5,5-дииндолинилдисульфид (VI). Взвесь 1,9 г (II) в 100 мл концентрированной щелочи нагревали до кипения 6 час., выделившееся масло экстрагировали эфиром. После испарения эфира получили 1 г дисульфида (VI). Для анализа вещество очищали растворением в разбавленной соляной кислоте и высаживанием бикарбонатом натрия, а затем перекристаллизацией из ацетона. Ярко-желтые кристаллы. Т. пл. 96,5—98°.

Найдено %: C 65,88; H 6,06
$C_{18}H_{20}N_2S_2$. Вычислено %: C 65,81; H 6,14.

У.-ф. спектр поглощения: $\lambda_{макс} = 268$ мμ; $\lg \varepsilon_{макс} = 4,18$; $\lambda_{макс} = 312$ мμ; $\lg \varepsilon_{макс} = 4,19$. Аналогичным образом, исходя из 5-родан-1-метилиндола, был получен 1,1-диметил-5,5-дииндолилдисульфид (IX). Т. пл. 101—102° (из гептана).

5,5-дииндолинилдисульфид (VII). Получен в виде масла кипячением 6-роданиндолина с концентрированной щелочью. При нагревании его с уксусным ангидридом было выделено кристаллическое диацетильное производное (1,1-диацетил-5,5-дииндолинилдисульфид (VIII). Т. пл. 201—203° (из октана).

Найдено %: C 62,56: H 5,20
$C_{20}H_{20}O_2N_2S_2$. Вычислено %: C 62,47; H 5,25.

5-бензоилмеркапто-1-метилиндолин (X). Растворили 5,1 г (II) в 100 мл концентрированной соляной кислоты, добавили 10 г металлического олова и нагревали на кипящей водяной бане. Реакционная смесь сначала окрасилась в красный цвет, а затем постепенно обесцветилась. При охлаждении выпало вязкое масло (по-видимому, оловянный комплекс 5-меркапто-1-метилиндолина). Масло растворили в ацетоне, высадили водой и экстрагировали хлороформом. К полученной после испарения растворителя вязкой красноватой массе добавили бензол, бензоилхлорид, водную щелочь, и реакционную смесь встряхивали в течение 30 мин. Бензольный слой отделили, профильтровали, промыли водой и отогнали бензол в вакууме. Получили 5-бензоилмеркапто-1-метилиндолин, 2,8 г (33%). Желтые кристаллы. Т. пл. 104—106,5° (из изооктана). Для анализа вещество очищали следующим образом: растворили в разбавленной соляной кислоте, солянокислый раствор профильтровали, промыли бензолом, нейтрализовали бикарбонатом натрия, выпавшие кристаллы несколько раз перекристаллизовали из изооктана. Т. пл. 105,5—106,5°.

Найдено %: C 71,43; H 5,63
$C_{16}H_{15}ONS$. Вычислено %: C 71,33; H 5,61.

У.-ф. спектр поглощения (X): $\lambda_{макс}$ = 239 мμ; $\lg \varepsilon_{макс}$=4,06; $\lambda_{макс}$ = 275 мμ; $\lg \varepsilon_{макс}$ = 4,37.

5-бензоилмеркапто-1-метилиндол (XI). Раствор 1,8 г (X) и 1,64 г хлоранила в ксилоле кипятили 15 мин., по охлаждении промыли последовательно 20% щелочью, водой, разбавленной соляной кислотой и водой. После отгонки в вакууме растворителя получили маслянистую жидкость, которая закристаллизовалась при добавлении гептана. Получили 1,1 г темного кристаллического вещества (61%). Вещество хорошо очищается при кипячении гептанового раствора с углем. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 118,5—119,5°.

Найдено %: C 71,72; H 5,14; N 5,06
$C_{16}H_{13}ONS$. Вычислено %: C 71,86; H 4,90; N 5,25.

У.-ф. спектр поглощения: $\lambda_{макс}$= 237 мμ; $\lg \varepsilon_{макс}$= 4,70; $\lambda_{макс}$ = 276 мμ; $\lg \varepsilon_{макс}$= 4,03.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. П. Терентьев, М. Н. Преображенская, ДАН, 118, № 2, 302 (1958). [2] С. А. Забоев, Н. А. Кудрявцев, ЖОХ, 5, 1607 (1935).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*ХИМИЯ*

Член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН, Е. А. ТИМОФЕЕВА
и Т. П. ДОБРЫНИНА

# ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ *н*-ПЕНТАНА И ИЗОПЕНТАНА В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОХРОМОКАЛИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Ранее мы показали, что алюмохромокалиевый катализатор состава $Al_2O_3 + Cr_2O_2 + K_2O$ (90,7 : 5,6 : 3,7 мол. %) хорошо проводит реакцию дегидрирования *н*-пентана и изопентана ([1–3]).

Указание на использование подобного рода смешанных катализаторов для дегидрогенизации низших алканов имеется в работах предыдущих авторов ([4,5]). Однако в ряде опытов нами найдены: а) наиболее выгодное количественное соотношение компонентов катализатора и б) условия его предварительной активации.

Сначала катализатор нагревался в токе воздуха до нужной температуры. После вытеснения воздуха азотом катализатор обрабатывался водородом в течение 1,5 час. Такое же активирующее действие оказывает и предварительная обработка катализатора пентаном или изопентаном. Количество углеводорода, необходимое для этой цели, зависит от условий проведения опыта, температуры и объемной скорости. Активация катализатора заканчивается, когда при пропускании углеводорода прекращается выделение $CO_2$ и CO. Регенерация утомившегося катализатора проводилась нагреванием в токе воздуха при 680—700°, как правило, в течение 5 час. Воспроизводимость катализатора хорошая. Активность его с периодическими регенерациями сохраняется на высоком уровне свыше 200 час.

В данной работе изучалось влияние температуры, объемной скорости и продолжительности рабочих циклов на дегидрирующую способность алюмохромокалиевого катализатора. Во всех опытах количество катализатора составляло 30 мл, внутренний диаметр каталитической трубки 18 мм. Размер зерен катализатора ~3×3×3 мм. После каждой регенерации перед опытами катализатор обрабатывался водородом в течение 1,5 час. Подача угле-

Таблица 1

Баланс продуктов реакции в зависимости от температуры (в молярных процентах на пропущенный углеводород)

| Темпер., °С | Неизменный углеводород | Алкены | Изопрен | Количество углеводорода | | Баланс |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | превратившегося в «кокс» | превратившегося в газ | |
| *н*-Пентан | | | | | | |
| 500 | 61 | 32 | — | 4 | 2 | 99 |
| 527 | 48 | 38 | — | 10 | 6 | 102 |
| 550 | 36 | 42 | — | 13 | 10 | 101 |
| Изопентан | | | | | | |
| 500 | 55 | 39 | 2 | 2 | 2 | 100 |
| 527 | 42 | 46 | 2 | 6 | 3 | 99 |
| 550 | 32 | 47 | 5 | 9 | 6 | 99 |

водородов осуществлялась автоматически из шприцбюретки. Температура замерялась термопарой, помещенной в слой катализатора. Приемник охлаждался сухой углекислотой. В каждый опыт бралось 10 мл углеводорода. Содержание олефинов в катализатах определялось бромометрическим методом ([6,7]), а содержание изопрена — реакцией с малеиновым ангидридом весовым методом.

Таблица 2

Зависимость выходов пентенов и изопентенов от объемной скорости

| Темпер., °С | Объемная скорость, час.$^{-1}$ | Выход, мол. % на пропущенный углеводород | |
|---|---|---|---|
| | | пентены | изопентены |
| 500 | 0,5 | 31 | 38 |
| | 0,8 | 25 | 33 |
| | 1,1 | 19 | 27 |
| 527 | 0,3 | 38 | — |
| | 0,5 | 39 | 45 |
| | 0,8 | 32 | 44 |
| | 1,1 | 30 | 42 |
| 550 | 0,3 | 40 | 44 |
| | 0,5 | 41 | 46 |
| | 0,8 | — | 45 |
| | 1,1 | 39 | 45 |
| 575 | 0,3 | — | 35 |
| | 0,5 | — | 37 |
| | 1,1 | — | 37 |

Влияние температуры. Опыты проводились при 450—575° с объемной скоростью 0,5 час$^{-1}$. Катализатор проводил реакцию в продолжение часа. Катализат и газ отбирались в течение последних 43—44 мин. В табл. 1 приводятся результаты опытов, проведенных при температурах, обеспечивающих достижение равновесных выходов пентенов и изопентенов.

Влияние объемной скорости. Полученные результаты, приведенные в табл. 2, показали, что при объемной скорости в пределах от 0,3 до 1,1 час$^{-1}$ выходы пентенов и изопентенов зависят от температуры, причем чем она ниже, тем значительнее это влияние.

Так, изменение объемной скорости от 0,5 до 1,1 час$^{-1}$ при 500° приводит к снижению выходов изопентенов с 38 до 27%, а для пентенов с 31 до 19%. Такое же изменение объемной скорости при 527° ведет к снижению выходов изопентенов с 45 до 42%, а для пентенов с 39 до 30%. Увеличение объемной скорости при 550 и 575° в пределах от 0,3 до 1,1 час$^{-1}$. практически уже не влияет на выходы пентенов и изопентенов. Выходы изопрена почти не зависят от объемной скорости и колеблются от 1—2% при 500° до 5—6% при 550°.

Влияние продолжительности рабочих циклов без регенерации катализатора. В этой серии опытов ис-

Рис. 1. Зависимость выходов изопентенов от продолжительности рабочих циклов при разных температурах

следовалась реакция дегидрирования изопентана при 500, 527 и 550° при объемной скорости 1,1 час.$^{-1}$ При каждой из этих температур было проведено по 28 опытов без регенерации катализатора. Оказалось, что чем выше температура, тем быстрее снижается активность катализатора во времени, что видно из рис. 1. Содержание изопентенов в катализатах, полученных за рабочий цикл в 18 мин., растет с повышением температуры с 25 вес. % на

пропущенный изопентан при 500° до 45 вес. % при 550°. Однако выходы изопентенов за рабочий цикл в течение 3 час. 18 мин. при 527° несколько выше, чем при 550°, а именно 39,6 против 37,1%. Выходы изопентенов в катализатах, полученных за рабочий цикл в 8 час. 24 мин. при 527° (30%), также выше, чем при 550° (26%). Таким образом, при 550° целесообразно проводить реакцию короткими циклами, не более 1 часа, на высоких объемных скоростях. При этом требуется частая регенерация катализатора. При 527° дегидрирование изопентана можно проводить более продолжительными циклами, свыше 3 час. Проведение реакции при 500°, по-видимому, менее целесообразно, вследствие сравнительно низких выходов изопентенов в начальный период. Однако при этой температуре можно вести реакцию более длительными рабочими циклами.

В качестве примера приводим основные показатели процесса, полученные при 527° и объемной скорости 1,1 час.$^{-1}$ с продолжительностью рабочего цикла 3 часа 18 мин. В таких условиях получается катализат, содержащий 44 вес. % изопентенов и 2,6 вес. % изопрена. В пересчете на пропущенный изопентан это составляет 40 и 2% соответственно, а на разложенный 78 и 5%. Производительность катализатора при получении изопентенов составляет 274 г/л·час, а для изопрена — 16 г/л·час.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4 I 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина, Е. А. Тимофеева, Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 952. [2] N. I. Chouikine, T. P. Dobrynina, E. A. Timofeeva, Rev. Inst. Franç. du Pétrole, **11**, 1185 (1956). [3] Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева, В. М. Клейменова, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 875. [4] J. Burgin, H. Groll, R. M. Roberts, Nat. Petrol News, **30**, R-432 (1938). [5] A. V. Grosse, V. N. Ipatieff, Ind. and Eng. Chem., **32**, 268 (1940). [6] Г. Д. Гальперн, Тр. Инст. нефти АН СССР, **4** (1954). [7] Е. А. Тимофеева, В. М. Клейменова, Т. П. Добрынина, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 122.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

Н. В. АЛЕКСЕЕВ и член-корреспондент АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВ

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЖИДКИХ СПЛАВОВ Bi — Sn

Свойства жидких сплавов определяются в основном силой межмолекулярных связей и определяемым ею взаимным расположением молекул. Поэтому важно экспериментально установить структуру жидких сплавов и найти хотя бы качественную связь структуры сплава с его свойствами.

Если жидкость состоит из нескольких сортов атомов, то кривая радиального распределения может быть вычислена по следующему уравнению ([1]):

$$4\pi r^2\rho(r) = 4\pi r^2 \sum_{a=1}^{P} m_a k_a \rho_a(r) =$$

$$= 4\pi r^2 \left(\sum_{a=1}^{P} m_a k_a^2\right)^2 V_m^{-1} + \sum_{a=1}^{P} m_a k_a^2 \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} S\left(\frac{I_n}{\sum_{a=1}^{P} m_a f_a^2(S)} - 1\right) \sin rs\, ds. \quad (1)$$

Для исследования системы Bi — Sn в нашем распоряжении был электронограф ЭМ-4, который нужно было приспособить для работы при высоких температурах. С этой целью был сделан специальный держатель образцов (рис. 1). Греющим элементом служила полоска танталовой жести, которая при помощи специальных зажимов *1* и фарфоровых изоляторов *2* крепилась к металлическому основанию *3*. Это устройство вставлялось в столик электронографа и могло совершать все необходимые движения. Ток на нагреватель подавался через зажимы *1*, которые гибкими проводами *4* присоединялись к имеющемуся в электронографе ЭМ-4 боковому цоколю.

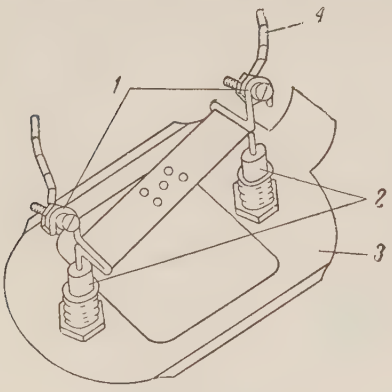



Рис. 1. Держатель образцов

Методика свободных металлических пленок, предложенная А. И. Бубликом и Б. Я. Пинесом ([2]), не дала обнадеживающих результатов. Наилучшие результаты были достигнуты в том случае, когда пленка свободного металла была укреплена тончайшими слоями кварца.

Приготовление образцов проводилось следующим образом: на предметное стекло наносился тонкий слой полистирола, затем на установке ВУП-4 напылялись последовательно кварц, слой металла и опять слой кварца. Напыление велось с таким расчетом, чтобы толщина слоя кварца не превышала $1 \div 2 \cdot 10^{-7}$ см, а слоя металла $30 \div 40 \cdot 10^{-7}$ см. Отделение пленок производилось растворением полистирола в смеси бензола с дихлорэтаном.

Съемка проводилась при $t = 290°$. По полученным снимкам обычным путем строилась кривая экспериментальной интенсивности для данного сплава ([3]). Так как атомы Bi и Sn достаточно тяжелые, то поправкой на

некогерентное рассеяние мы пренебрегали. Нормирование кривых интенсивности проводилось путем сравнения площадей под кривыми $I(S)S^2$ и $\left(\sum_{a=1}^{p} f_a^2(S)m_a\right)S^2$. При этом $\sum_{a=1}^{p} f_a^2(S)m_a = C_1 f_1^2 + C_2 f_2^2$, где $C_1$ и $C_2$ — концентрации соответствующих компонентов в атомных долях.

Полученные кривые интенсивности представлены на рис. 2. Положение дифракционных максимумов указано в табл. 1.

Остановимся, прежде всего, на чистых металлах. Положение максимумов интенсивности для Sn хорошо согласуется с данными К. Гамертсфельдера (4) и А. И. Бублика (5). Структура жидкого Bi, по-видимому, сильно изменяется с температурой. Сравнив наши данные с данными Хендуса (6) ($t = 390°$), увидим, что положение первых максимумов почти совпадает (2,05 ед. $S$ у Хендуса), вместо наших второго побочного и третьего максимумов, у Хендуса имеется небольшой побочный максимум при $S = 3{,}05$, который образовался, по-видимому, за счет влияния первых двух. Положение остальных максимумов изменилось незначительно.

Таблица 1

| Состав сплава (вес %) | Положение максимумов ($S=4\pi \sin\vartheta/\lambda$) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $Sn_{чист.}$ | 2,22 | — | 2,90 | 4,25 | 6,15 |
| 80 Sn—20 Bi | 2,14 | — | 2,57 | 4,07 | 5,10 |
| 60 Sn—40 Bi | 2,12 | — | — | 4,05 | 5,85 |
| 40 Sn—60 Bi | 2,10 | — | 3,05 | 3,95 | 6,05 |
| 20 Sn— 80Bi | 2,08 | — | — | 3,75 | 5,19 |
| $Bi_{чист.}$ | 1,98 | 2,22 | 3,14 | 3,80 | 5,05 |

Сравнивая между собой кривые интенсивности промежуточных сплавов, мы наблюдаем постепенный переход от типа чистого Sn к типу чистого Bi без образования дополнительных максимумов.

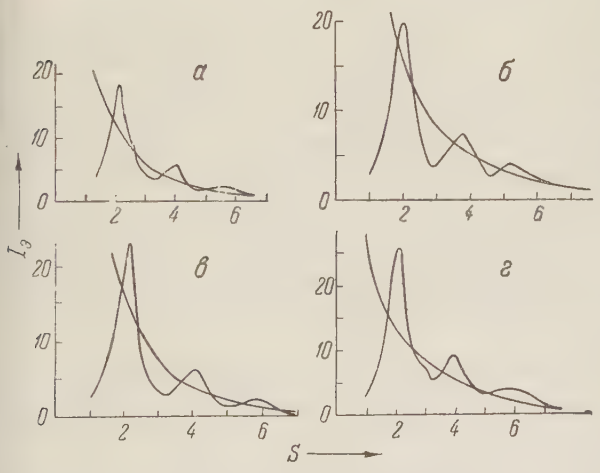



Рис. 2. Нормированные кривые интенсивностей жидких сплавов Bi — Sn. *а* — Сплав Sn 80% — Bi 20%, *б* — Sn 60% — Bi 40%, *в* — Sn 20% — Bi 80%, *г* — эвтектика (Sn 41% — Bi 59%)

Полученные значения нормированной интенсивности использовались для вычисления радиальной функции распределения по формуле (1).

Вычисление интеграла в формуле (1) производилось на электронной счетной машине, значения $r$ брались через 0,05 Å.

Для определения среднего числа атомов в единице объема использовались литературные данные о плотностях жидких сплавов Bi — Sn (7). Рассчитанные таким образом кривые радиального распределения представлены на рис. 3.

Рассмотрение полученных кривых удобно разделить на три этапа.

1. Чистые Bi и Sn (рис. 3). Положение первого максимума на кривой радиального распределения $Sn_{чист}$ (3,25 Å) хорошо совпадает с литературными данными для этой температуры (4). То же самое относится и к числу ближайших соседей — 10.

Данные различных авторов о радиусе первой координационной сферы $Bi_{жидк.}$ значительно разнятся между собой. Так, Хендус (6) при 390° нашел, что радиус первой координационной сферы 3,32 Å, а А. И. Бублик и А. Г. Бунтарь (8) определили эту величину в 4,15 Å при 400° и 3,85 Å при 300°.

Полученная нами величина 3,85 Å хорошо согласуется с данными последних авторов. Число ближайших соседей 7,02 (7—8 по данным Хендуса).

2. Сплав эвтектического состава (рис. 3). Первый максимум (от 2,95 Å до 4,65 Å) кривой радиального распределения представляет собою результат наложения трех максимумов: большого максимума

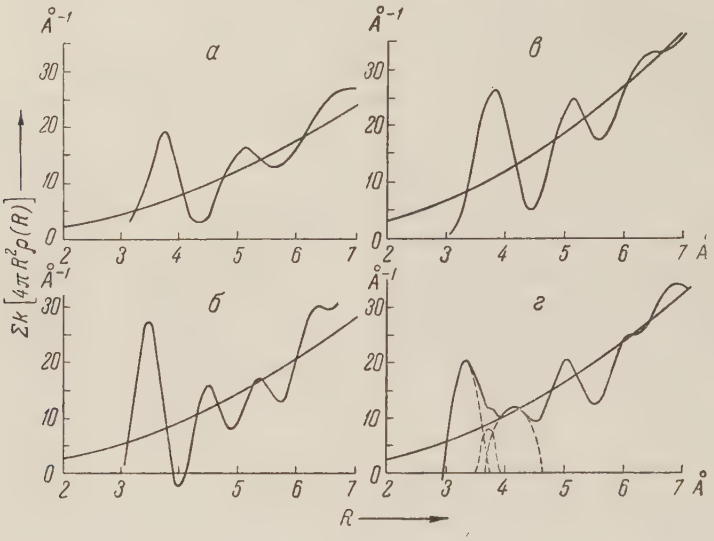



Рис. 3. Кривые радиального распределения жидких сплавов Bi — Sn. Обозначения те же, что на рис. 2

при 3,30 Å, максимума поменьше при 4,15 Å и небольшого максимума при 3,75 Å.

Положение первого максимума хорошо совпадает со значением наименьшего расстояния между атомами в жидком Sn (3,25—3,35 Å). Что касается расстояния в 4,15 Å, то оно, по данным А. И. Бублика и А. Г. Бунтарь, может существовать в жидком Bi, правда при более высокой температуре (400°). Величина 3,75 Å близка к среднему арифметическому между $r_1$ и $r_2$ (3,72—3,75 Å). Поэтому естественно предположить, что она представляет собою расстояние между разноименными атомами (расстояние Bi — Sn и наоборот). Под кривой радиального распределения были выделены площади, отвечающие всем трем максимумам, по которым подсчитывались числа ближайших соседей.

Подсчеты показали, что вокруг данного атома Sn на расстоянии 3,35 Å расположены 7,8 атома Sn, кроме того, чуть подальше (3,85 Å) расположены еще 2,1 атома Bi. Таким образом, общее координационное число 9,9 равно координационному числу чистого олова.

Если же в центре координационной сферы находится Bi, то вокруг него группируются 2 атома Sn ($r$ = 3,85 Å) и 5,2 атома Bi ($r$ = 4,15 Å). Общее координационное число 7,2 близко к координационному числу чистого висмута (7). Такое внедрение атомов Sn в координационную сферу Bi и приводит, очевидно, к ее расширению, характерному для более высоких температур.

В описанном случае налицо ярко выраженное стремление к микрогетерогенности. Атомы Bi и Sn стремятся к окружению себе подобными. Атомы другого сорта выталкиваются из координационных сфер и образуют как бы побочные, дополнительные сферы. Однако полной микрогетерогенности, как например, в эвтектических сплавах Bi — Pb ([9]) или Pb — Sn ([10]), не получается.

3. Сплавы промежуточного между эвтектикой и чистыми компонентами состава. Здесь максимумы не

разделяются и их положение не совпадает с положением максимумов чистых компонентов.

Такого рода картины могут возникнуть или из-за наличия определенной упорядоченности в распределении атомов или, наоборот, при полной смешиваемости компонентов, когда в окружение данного атома входят атомы как того, так и другого сорта. Однако первое предположение не имеет основания, поскольку никаких соединений Bi с Sn не существует.

Рассмотрим второй случай. Пик на кривой радиального распределения бинарного сплава может возникнуть, вообще говоря, как результат наложения всех четырех мыслимых окружений, т. е. окружения типа *а — а*, *а — в*, *в — а*, *в — в*. Если сопоставить каждому окружению свою функцию радиального распределения, то мы можем написать:

$$S_{\text{макс}} = 4\pi \int_{r_1}^{r_2} \rho_{\text{эксп}}(r) r^2 dr =$$

$$= 4\pi \int_{r_1}^{r_2} [C_a k_a^2 \rho_{aa}(r) + C_a k_a k_b \rho_{ba}(r) + C_b k_a k_b \rho_{ba}(r) + C_b k_b^2 \rho_{bb}(r)] r^2 dr . \quad (2)$$

В реальном сплаве в окружение данного атома будут входить атомы обоих сортов, причем в случае полной смешиваемости вероятность такого вхождения будет пропорциональна концентрации соответствующего компонента, так что $\rho_{aa} = C_a \rho^0_{aa}$, $\rho_{ab} = C_b \rho^0_{ab}$, $\rho_{ba} = C_a \rho^0_{ba}$, $\rho_{bb} = C_b \rho^0_{bb}$. Поэтому мы можем записать:

$$S_{\text{макс}} = 4\pi \int_{r_1}^{r_2} \rho_{\text{эксп}}(r) r^2 dr =$$

$$= 4\pi \int_{r_1}^{r} [C_a^2 k_a^2 \rho^0_{aa}(r) + C_a C_b k_a k_b \rho^0_{ab}(r) + C_a C_b k_a k_b \rho^0_{ba}(r) + C_b^2 k_b^2 \rho^0_{bb}] r^2 dr. \quad (3)$$

Для случая полной смешиваемости можно положить

$$\rho^0_{aa}(r) = \rho^0_{ab}(r) = \rho^0_{ba}(r) = \rho^0_{bb}(r) = \rho^0_{cp}(r). \quad (4)$$

Тогда формула (3) преобразуется следующим образом:

$$S_{\text{макс}} = 4\mu \int_{r_1}^{r_2} [C_a^2 k_a^2 + 2 C_a C_b k_a k_b + C_b^2 k_b^2] \rho_{cp}(r) r^2 dr; \quad (5)$$

так как в силу нормировки $4\pi \int_{r_1}^{r_2} \rho(r) r^2 dr = n$, то

$$S_{\text{макс}} = (C_a^2 k_a^2 + 2 C_a C_b k_a k_b + C_b^2 k_b^2) n. \quad (6)$$

Вычисляя координационные числа по этой формуле, получим следующие результаты. Сплав № 1: $n_{\text{общ}} = 12{,}4$, из них Sn $\sim 10$ ат., Bi $\sim 2$ ат. Сплав № 2: $n_{\text{общ}} = 10{,}1$, из них Sn $\sim 6$ ат., Bi $\sim 4$ ат. Сплав № 4: $n_{\text{общ}} = 10{,}2$, из них Sn $\sim 3$ ат., Bi $\sim 7$ ат.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. К. Вайнштейн, Кристаллография, **2**, № 1 (1957). [2] Б. Я. Пинес, А. Н. Бублик, ЖТФ, **24**, 1139 (1954). [3] Н. Н. Ямзин, Тр. Инст. кристалл., **5**, 69 (1949). [4] C. Gammertsfelder, Phys. Rev., **55**, 1116 (1939). [5] А. Н. Бублик, Кристаллография, **2**, 249 (1957). [6] Н. В. Радченко, Усп. физ. наук, **61**, 249 (1957). [7] M. Pluss, Zs. anorg. u. allgem. Chem., **93**, 1 (1915). [8] А. И. Бублик, А. Г. Бунтарь, Кристаллография, **3**, 39 (1958). [9] А. С. Лашко, Сборн. Вопросы физики металлов и металловедения, 1957, стр. 183. [10] А. Ф. Скрышевский, Сборн. Вопросы физики металлов и металловедения, 1957, стр. 187.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

А. С. БАБЕРКИН и М. А. ПРОСКУРНИН

# ДЕЙСТВИЕ γ-ИЗЛУЧЕНИЯ $Co^{60}$ НА $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

*(Представлено академиком В. А. Каргиным 21 III 1958)*

Образование соединений типа $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ можно рассматривать как частный случай образования комплексных соединений. Вследствие нейтральности молекул воды образующиеся в этом случае комплексные ионы сохраняют тот же заряд, который имел комплексообразователь. Ионом-комплексообразователем может быть как катион, так и анион соли.

Отсутствие данных о внутренней структуре подавляющего большинства кристаллогидратов и их свойствах не дает возможности наметить какие-либо закономерности в их устойчивости. Установлено лишь, что увеличение заряда и уменьшение объема катиона обычно способствует повышению как числа молекул кристаллизационной воды, так и прочности их связи.

Радиационная устойчивость кристаллогидратов почти совсем не изучалась. Известны лишь работы Дойгена и Девиса (1) по фотохимическому разложению кристаллогидрата нитрата лантана и Хоханаделя и Девиса (2) по действию γ-излучения на водный нитрат лантана. В этих работах лишь отмечается, что водный нитрат лантана разлагается с большей скоростью, чем безводная соль.

С целью выяснения основных особенностей поведения кристаллогидратов неорганических солей под действием излучения, по сравнению с безводными солями и концентрированными растворами, было проведено несколько серий опытов с твердым нитратом кальция — $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

Облучению подвергалась соль марки х. ч. в вакууме при температуре 25°.

Ряд опытов был проведен с расплавами нитрата кальция. Расплавы готовились путем плавления соли в вакууме и представляли собой переохлажденные растворы (температура переохлаждения 30°), сохраняющиеся длительное время без выделения кристаллов. В качестве источника излучения применялся $Co^{60}$ с мощностью дозы $6{,}2 \cdot 10^{19}$ эв/г·час.

Качественное и количественное определение газообразных продуктов разложения соли производилось в микробюретке для газового анализа. Точность измерения 2÷3%. Нитрит определялся колориметрически по методике, разработанной Михальчуком и Ошерович (3). Ошибка измерения составляла $5 \cdot 10^{-7}$ моля нитрит-иона на грамм соли. В результате проведенных экспериментов было установлено, что водный нитрат кальция под действием γ-излучения разрушается с образованием нитрита и кислорода. Аналогично

Таблица 1

| Объект облучения | $G_{NO_2^-}$ мол/100 эв. | Электронная доза $NO_3^-$ | $G'_{NO_2^-}$ мол/100 эв. | $G_{O_2}$ мол/100 эв. |
|---|---|---|---|---|
| Твердый $Ca(NO_3)_2$ | 0,2 ±0,01 | 0,78 | 0,25 | — |
| Твердый $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ | 0,77±0,02 | 0,52 | 1,5 | 0,37±0,02 |
| Расплав $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ | 0,07±0,01 | 0,52 | 0,13 | 0,02±0,01 |
| Расплав $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ с добавкой глюкозы | 0,26±0,01 | 0,52 | 0,5 | 0,02 |

случаю облучения твердых безводных солей нитратов образующийся в процессе облучения кислород в преобладающем количестве остается внутри кристаллов. После плавления облученной соли удается получить эквивалентное образовавшемуся нитриту количество кислорода.

На рис. 1 приведены зависимости количества образовавшегося нитрита от дозы облучения. В левой части рисунка даны кривые для твердого кристаллогидрата и твердой безводной соли, а в правой — для расплава и расплава с добавкой глюкозы.

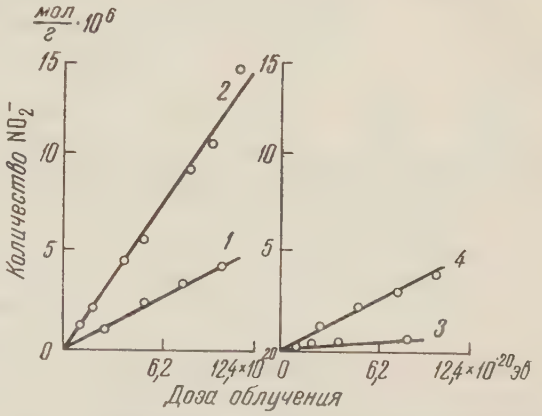



Рис. 1. Зависимость количества образовавшегося нитрита от дозы облучения: *1* — твердый $Ca(NO_3)_2$, *2* — твердый $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, *3* — расплав $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, *4* — расплав $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ с добавкой глюкозы

В табл. 1 приведены данные о выходе нитрита и кислорода на 100 эв. Здесь $G'$-величины есть $G$-величины, данные на отношение числа электронов в нитрат-ионе к общему числу их в соли.

В настоящее время изучена радиационная устойчивость довольно большого числа твердых нитратов ([4-6]). Первичный процесс взаимодействия ионизирующей частицы с веществом состоит в передаче одному из электронов молекулы доли энергии. Предполагается, что примерно половина энергии ионизирующей частицы расходуется на ионизацию, а другая половина — на возбуждение молекул. Дальнейшее поведение ионизованных и возбужденных молекул в сильной степени зависит от агрегатного состояния и физико-химических свойств среды.

В безводных нитратах основными процессами превращения можно считать:

$$NO_3^- \rightsquigarrow NO_3 + \bar{e} \qquad (1)$$

$$NO_3^- \rightsquigarrow NO_3^{-*} \rightarrow NO_2^- + O \qquad (2)$$

Доля превращения за счет каждого из процессов неизвестна. Оторвавшийся по реакции (2) кислород остается, по-видимому, в непосредственной близости от иона $NO_2^-$, и обратная реакция образования нитрата из нитрита и кислорода играет существенную роль. Возможность обратной реакции была показана нами на примере нитрата калия ([7]).

В случае кристаллогидратов молекулы воды можно рассматривать как примесь, которая может также подвергаться ионизации и захватывать электроны. Очевидно, что приведенные выше два процесса превращения нитрат-иона под действием излучения будут иметь место и в кристаллогидрате. Далее, если молекула воды способна захватить электрон, то

$$H_2O + e^- = H_2O^- = H + OH^- \cdot aq, \quad 2H + NO_3^- = NO_2^- + H_2O. \qquad (3)$$

Образовавшийся атом водорода может взаимодействовать с близлежащим ионом $NO_3^-$, давая ион нитрита.

Как отмечалось выше, в безводных слоях имеет место обратная реакция окисления нитрита кислородом. В случае кристаллогидратов скорость обратной реакции, по-видимому, сильно падает за счет структурных особенностей кристаллогидрата и образовавшийся атом кислорода по реакции (2) может реагировать с близлежащим ионом $NO_3^-$, давая $NO_2^-$ и $O_2$.

По-видимому, совокупностью этих двух факторов и можно объяснить возрастание выхода нитрита в кристаллогидрате по сравнению с безводной

солью. Строение весьма концентрированных растворов неорганических солей изучалось рядом авторов ([8,9]). Общий вывод, который можно сделать на основании этих работ, сводится к тому, что с ростом концентрации распределение ионов в растворе стремится к распределению, характерному для кристаллогидратов. В нашем случае, если пересчитать концентрацию нитрата в расплаве на кристаллизационную воду, мы получим примерно 26 *М* раствор $Ca(NO_3)_2$ и распределение ионов в нем будет, по-видимому, мало отличаться от распределения их в кристаллогидрате. Очевидно, что все три процесса превращения: ионизация, возбуждение и влияние молекул воды будут справедливы и для данной системы. Однако доля каждого из этих процессов в общем выходе превращения нитрата в нитрит будет отличаться от их доли в твердом кристаллогидрате.

Рис. 2. Зависимость выхода нитрита от концентрации нитрата кальция

Большинство авторов, изучавших концентрированные растворы нитратов, наблюдали резкое возрастание выхода нитрита (до 4,5 мол/100 эв) в области концентраций от 0,1 до 2 м. Объяснение данного эффекта связывалось с возможностью прямого действия излучения на ион $NO_3^-$.

Наблюденный нами эффект резкого падения выхода нитрита в расплаве по сравнению с твердым кристаллогидратом натолкнул нас на мысль исследовать радиационно-химическую устойчивость нитрата кальция в широком интервале концентраций — от 0,1 *М* до 26 *М*.

Зависимость выхода нитрита от концентрации нитрата кальция приведена на рис. 2. Действительно, в области концентраций до 2 *М* наблюдается резкое возрастание выхода нитрита (до 5,4 мол/100 эв). При больших концентрациях кривая резко снижается, что говорит против предположения об эффективности прямого действия излучения на нитрат-ион.

Причиной понижения выхода нитрита в сильно концентрированных растворах может служить, по нашему мнению, реакция

$$NO_3 + H_2O \rightarrow H_2O^+ + NO_3^-. \qquad (4)$$

Образующийся радикал $NO_3$ в этом случае может оказаться стабильным, доживающим до реакции $NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$ или подобной, снижающей эффективность процесса. При затвердевании расплава и упорядочении расположения ионов в кристаллической решетке минимальные расстояния между образовавшимися при радиолизе ионом $H_2O^+$ и ближайшим ионом $NO_3^-$ возрастут и возникновение радикала $NO_3$ окажется затруднительным. Наблюдающийся выход нитрита в расплаве, по-видимому, следует отнести за счет прямого действия излучения на нитратный анион. Такого рода предположение не исключает возможности частичного превращения за счет продуктов радиолиза воды, что подтверждается введением в расплав акцептора радикалов ОН-глюкозы.

Поступило
27 III 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. Doigan, T. W. Davis, J. Phys. Chem., **56**, 764 (1952). [2] C. J. Hochanadel, T. W. Davis, J. Chem. Phys., **27**, 333 (1957). [3] Б. В. Михальчук, Р. Е. Ошерович, Зав. лаб., **9**, 836 (1940). [4] A. O. Allen, J. A. Ghormley, J. Chem. Phys., **15**, 208 (1947). [5] G. Hennig, R. Lees, M. Mathesson, J. Chem. Phys., **21**, 664 (1953). [6] L. E. Lamar, Nuclear Sci. Abstracts, **9**, 59/13 (1955). [7] А. С. Баберкин, М. А. Проскурнин, В. Д. Орехов, Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, Изд. АН СССР, 1958, стр. 43. [8] J. Beck, Phys. Zs., **40**, 474 (1939). [9] J. P. Mathieu, M. Lounsbury, C. R., 229, 1315 (1949).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

Академик А. А. БАЛАНДИН, академик Викт. И. СПИЦЫН,
Н. П. ДОБРОСЕЛЬСКАЯ и И. Е. МИХАЙЛЕНКО

# РАДИОАКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

## ДЕГИДРАТАЦИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА НАД СУЛЬФАТАМИ МАГНИЯ И НАТРИЯ

За последние годы появились работы, в которых облучение гамма-лучами или нейтронами использовалось для воздействия на процессы гетерогенного катализа ([1–3]).

В отличие от этого в нашем исследовании источником ионизирующего излучения для реакции гетерогенного катализа газообразных веществ служил сам катализатор, содержавший различные количества радиоактивного изотопа, бета-излучателя. Предполагалось, что непрерывная бомбардировка бета-частицами будет энергетически воздействовать на процессы, совершающиеся на границе твердое тело — газ (адсорбция молекул реагентов на катализаторе, химические реакции между ними, обмен атомов или, возможно, молекул из адсорбционного слоя с пограничной газообразной зоной). Не исключалось также влияние излучения на структуру катализатора, в частности изменение его поверхности, и радиационно-химическое действие излучения на газообразные реагенты еще до соприкосновения их с катализатором.

В качестве объекта исследования была взята реакция каталитической дегидратации циклогексанола над сульфатами магния и натрия, в которых сера была заменена различными количествами радиоактивной серы $S^{35}$.

Исследование проводилось в каталитическом приборе проточного типа со вставным реактором ([4]), в горизонтальной трубчатой печи, снабженной автоматической подачей; температура измерялась термопарой в чехле, находившейся в катализаторе. Циклогексанол имел т. кип. 70°/20 мм; $n_D^{30} = 1{,}4625$; $d_4^{30} = 0{,}9445$.

Радиоактивные препараты $MgSO_4$ готовились из неактивного перекристаллизованного сульфата магния (х. ч.) и добавки радиоактивного по сере сульфата натрия совместно со стабильным сульфатом натрия (х. ч.) в качестве носителя. Отношение $S^{35}$ к обычной сере составляло $1{,}8 \cdot 10^{-10}$. Навеска сульфата магния растворялась в воде, туда же вводилось определенное количество раствора активного сульфата натрия, причем происходит ионный обмен. Раствор выпаривался, соль постепенно нагревалась до 400° ([5]) и выдерживалась при этой температуре 1,5 час. Как было установлено в предварительных опытах, приготовленный таким образом катализатор полностью обезвожен. Для получения сравнимых результатов были приготовлены радиоактивные и нерадиоактивные катализаторы с одним и тем же содержанием сульфата натрия в одном случае стабильного (х. ч.), в другом — радиоактивного. Кроме того изучался процесс дегидратации циклогексанола над безводными сульфатами магния и натрия.

Радиоактивность катализаторов измерялась с помощью торцевого счетчика ([6]). Определенный объем раствора, обычно 0,1 мл, наносился на кружок из фильтровальной бумаги, находившейся в алюминиевой чашечке, и испарялся. Активность препарата измерялась всегда в одинаковых геометрических условиях по отношению к счетчику.

Кинетические опыты по дегидратации циклогексанола проводились над 0,5 мл каждого из приготовленных катализаторов (вес которых был известен и колебался в пределах от 0,14 до 0,30 г) в интервале температур 355—415° с постоянной объемной скоростью циклогексанола 0,4 мин$^{-1}$. Постоянная каталитическая активность устанавливалась после 3 час. работы, что под-

тверждалось воспроизводимостью степени превращения циклогексанола при одной и той же температуре. После каждого опыта катализатор регенери-

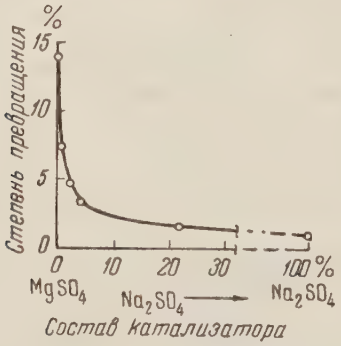



Рис. 1. Зависимость каталитической активности от добавок $Na_2SO_4$ (380°)

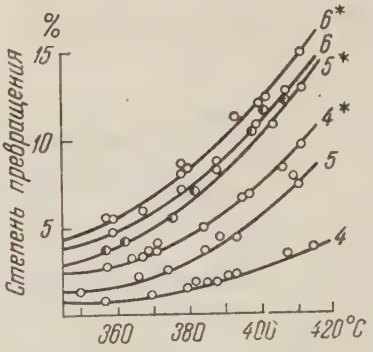



Рис. 2. Влияние интенсивности излучения катализатора на его каталитическую активность

ровался в течение 45 мин. током сухого воздуха, проходившим со скоростью 9 л/час. Каждый опыт длился 30 мин. Катализат, собранный за первые 15 мин., не исследовался. Степень превращения циклогексанола определялась титрованием по методу бромных чисел Кауфмана (7) навески катализата, полученного за вторые 15 мин. после начала опыта. Правильность этого метода подтвердилась титрованием смесей $C_6H_{11}OH$, $C_6H_{10}$ и $H_2O$, приготовленных заранее. Циклогексен был выделен и имел т. кип. 81,5°; $n_D^{20} = 1{,}4472$; $d_4^{20} = 0{,}8117$.

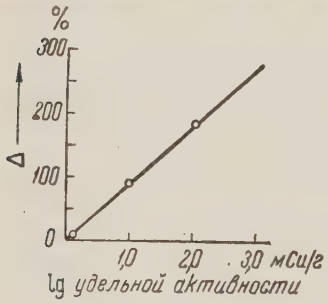



Рис. 3. Зависимость увеличения степени превращения циклогексанола от логарифма удельной радиоактивности катализатора (410°)

Газообразных продуктов в процессе реакции не получалось. В приборе после приемника с катализатом помещался интенсиметр меченых атомов ИМА-1, который предназначался для определения мягкого бета-излучения $S^{35}$. Прибор не показал наличия каких-либо радиоактивных загрязнений.

Каталитическая активность характеризовалась по степени дегидратации циклогексанола, отнесенной к 0,1 г катализатора. Оказалось, что по мере прибавления нерадиоактивного сульфата натрия к сульфату магния каталитическая активность падает. Из рис. 1 видно, что безводный сульфат натрия также является катализатором дегидратации циклогексанола, хотя и значительно менее активным, чем сульфат магния.

Поэтому для выяснения того, как влияет на каталитическую активность введение в катализатор $S^{35}$ вместо обычной серы, опыты ставились попарно. В катализаторах каждой пары опытов соотношение $Na_2SO_4 : MgSO_4$ было одинаковым, но в одном из этих опытов сульфат натрия вводился нерадиоактивный, в другом — радиоактивный с известным содержанием $S^{35}$. Катализаторам в таких парах придавались одинаковые номера, но номер радиоактивного катализатора снабжался звездочкой. Очень важно, что во всех опытах с радиоактивными катализаторами наблюдалось увеличение каталитической активности по сравнению с опытами с нерадиоактивными катализаторами при таком же содержании сульфата натрия (рис. 2).

Обозначим степень превращения циклогексанола в циклогексен в данных условиях с нерадиоактивным катализатором через $a$ и с радиоактивным катализатором через $a^*$. Назовем увеличением степени превращения величину $\Delta = 100(a^* - a)/a$.

Оказалось, что величина $\Delta$ повышается с возрастанием радиоактивности

катализатора, однако не пропорционально. Степень превращения в кинетических опытах обычно не превышала 15%, только в отдельных случаях доходя до 23%. При этом, как было показано в предыдущих работах ([8]), можно с небольшой погрешностью приравнять степень превращения константе скорости реакции $k$ и далее по уравнению Аррениуса $K = k_0 e^{-\varepsilon/RT}$ графически определить энергию активации процесса дегидратации $\varepsilon$ (рис. 4, табл. 1)

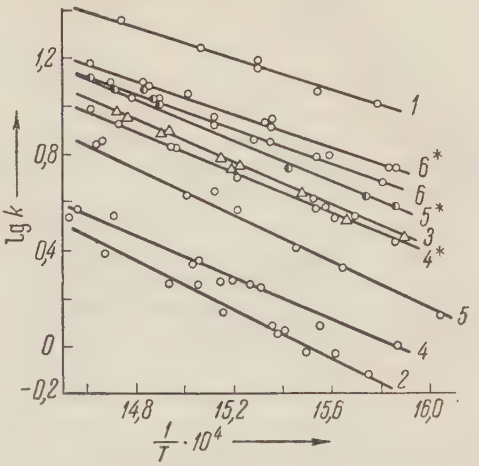



Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры при дегидратации циклогексанола. *1* — $MgSO_4$ (нерадиоакт.), *2* — $Na_2SO_4$ (нерадиоакт.), *3* — $MgSO_4$ + 2,07% $Na_2SO_4$ (нерадиоакт.), *4* — $MgSO_4$ + 21,87% $Na_2SO_4$ (нерадиоакт.), *4** — $MgSO_4$ + 21,87% $Na_2SO_4$ (радиоакт.), *5* — $MgSO_4$ + 4,06% $Na_2SO_4$ (нерадиоакт.), *5** $MgSO_4$ + 4,06% $Na_2SO_4$ (радиоакт.), *6* — $MgSO_4$ + 0,52% $Na_2SO_4$ (нерадиоакт.); *6** — $MgSO_4$ + 0,52% $Na_2SO_4$ (радиоакт.)

Можно убедиться, что в исследованных случаях действия радиоактивных катализаторов оказывается справедливым уравнение Аррениуса: все линии на рис. 4 являются прямыми. Для радиоактивных катализаторов этот факт не был очевиден заранее. Как видно из табл. 1, кажущаяся энергия активации возрастает с увеличением добавки сульфата натрия и, хотя немного, но совершенно определенно понижается при введении радиоактивного изотопа $S^{35}$.

Таким образом, в настоящей работе экспериментально установлено, что радиоактивное излучение катализатора влияет на каталитическую активность и на энергию активации.

Таблица 1

Кажущиеся энергии активации процесса дегидратации циклогексанола над $MgSO_4$ с различными добавками $Na_2SO_4$

| № катализатора | Характеристика катализатора | | Число опытов | Кажущаяся энергия активации, ккал/моль |
|---|---|---|---|---|
| | содержание $Na_2SO_4$, вес. % | абсолютная активность, мк/г | | |
| 1 | 0 | 0 | 6 | 15,2 |
| 2 | 100 | 0 | 11 | 23,8 |
| 3 | 2,07 | 0 | 11 | 20,1 |
| 4 | 21,87 | 0 | 11 | 20,8 |
| 4* | 21,87 | 105,2 | 9 | 19,2 |
| 5 | 4,06 | 0 | 8 | 21,4 |
| 5* | 4,06 | 9,2 | 9 | 19,2 |
| 6 | 0,52 | 0 | 9 | 16,4 |
| 6* | 0,52 | 1,26 | 9 | 15,5 |

Следует рассмотреть возможные объяснения полученных результатов. Можно было бы предположить, что наблюдаемый эффект обязан столкновениям электронов (бета-частиц) с молекулами циклогексанола в газовой фазе, примыкающей к катализатору. Это предположение не оправдывается потому, что в таком случае молекулы циклогексанола распадались бы по различным направлениям, как при пиролизе. Кроме дегидратации, должна была бы происходить, например, и дегидрогенизация. Сохранение избирательности процесса свидетельствует о преобладании явлений, идущих на поверхности катализатора.

Поэтому можно было бы предположить, что элементы, возникающие в

результате радиоактивного распада, или продукты их вторичного химического взаимодействия промотируют катализатор. Однако эффект наблюдался и тогда, когда доля $S^{35}$ (катализатор № 6*) составляла всего $1{,}8 \cdot 10^{-10} \times \times 0{,}52 \cdot 142/(100 \cdot 120) = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$, а доля продуктов распада была, очевидно, еще значительно меньше. Однако, как известно, такая ничтожная примесь не может оказывать промотирующего действия на катализатор.

Можно было бы, далее, думать, что поверхность твердого тела разрыхляется под влиянием ударов бета-частиц. Однако такой эффект мало вероятен, потому что, как известно, он становится заметен только в случае бомбардировки тяжелыми частицами.

Действие радиоактивной примеси в некотором смысле аналогично повышению температуры. Например, как видно из рис. 3, степень превращения, равная 3,3%, достигается в случае нерадиоактивного катализатора № 4 при 410°, а в случае радиоактивного катализатора № 4*— при более низкой температуре 365°. Отсюда возникает возможность предположить, что отдельные акты радиоактивного распада могут создавать местные перегревы, причем поднятие температуры и ускоряет реакцию. Однако такое предположение также не оправдывается. Во-первых, простое поднятие температуры (на 45°) не должно влиять на механизм реакции, а следовательно, и на энергию активации, которая должна была бы оставаться неизменной при введении радиоактивного компонента в катализатор. Однако опыт показывает, что $\varepsilon$ при этом не сохраняет свое значение (20,8 ккал), а несколько падает (до 19,2 ккал. в указанных выше опытах, см. табл. 1). Это говорит против сделанного выше предположения. Во-вторых, на основании данных, полученных в настоящей работе, можно показать, что энергии радиоактивного распада вообще далеко недостаточно для обеспечения наблюдаемого ускорения реакции, требующей определенной энергии активации. В связи с этим число мест перегрева будет недостаточно для требуемого повышения температуры, что также заставляет отвергнуть предположение о решающей роли местных перегревов.

Таким образом, в настоящей работе мы имеем дело с совершенно новым эффектом совместного действия электронов и активных центров катализатора. Следует думать, что бета-частицы здесь действуют на каталитически активные центры, адсорбировавшие молекулы циклогексанола. Действие бета-частиц состоит в понижении энергии активации химической реакции дегидратации циклогексанола. При этом для активации молекул становится возможным утилизировать энергию частиц, обладающих меньшей скоростью движения, число которых больше согласно закону Максвела — Больцмана о равновесном распределении энергии. Расчет по уравнению Аррениуса показывает, что при $k_0$ постоянном и при 410° наблюдаемое снижение $\varepsilon$ на 1,6 ккал (от 20,8 до 19,2 ккал) обеспечивает увеличение скорости реакций в 3,3 раза по расчету против 2,8 раз, наблюденных на опыте.

Возможность активации химического действия катализаторов с сохранением их избирательности путем введения радиоактивных компонентов безусловно представляет большой интерес. Исследование продолжается.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
23 IV 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] E. H. Taylor, J. A. Wethington, jr., J. Am. Chem. Soc., **76**, 971 (1954). [2] P. B. Weisz, E. W. Swegler, J. Chem. Phys., **23**, 1567 (1955). [3] R. W. Clarke, E. J. Gibson, Nature, **180**, 140 (1957). [4] А. П. Руденко, Г. А. Словохотова, Зав. лаб., № 1, 121 (1955). [5] А. А. Баландин, М. Б. Турова-Поляк и др., ДАН, **114**, 773 (1957). [6] В. И. Спицын, П. Н. Кодочигов и др., Методы работы с применением радиоактивных индикаторов, Изд. АН СССР, 1955. [7] Г. Д. Гальперин, Тр. Инст. нефти, **4**, 141 (1954). [8] А. А. Баландин, Вестн. МГУ, № 4, 137 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

В. М. ГРЯЗНОВ, В. Д. ЯГОДОВСКИЙ, А. М. БОГОМОЛЬНЫЙ, ХО ДЮ-ОК

# СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ И КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНА НА ПРОЗРАЧНЫХ ПЛЕНКАХ ПАЛЛАДИЯ

*(Представлено академиком А. А. Баландиным 24 IV 1958)*

Изучение спектров веществ в адсорбированных слоях представляет большой интерес для выяснения состояния молекул в силовом поле поверхности адсорбента или катализатора. Большинство исследований в этой области проведено на достаточно прозрачных адсорбентах и алюмосиликатных катализаторах. За последние годы были преодолены экспериментальные трудности, которые препятствовали получению спектров веществ, адсорбированных на металлах. Эйшенс, Плискин и Фрэнсис ([1]) исследовали спектры окиси углерода, хемосорбированной на меди, платине, палладии и никеле. Плискин и Эйшенс ([2]) получили инфракрасные спектры этилена, пропилена и ацетилена, хемосорбированных на никеле. Металлы в этих работах готовились нагреванием в токе водорода пасты из непористых шариков окиси кремния и раствора соли металла. Тонкий слой пасты вручную наносился на флюоритовую пластинку. Авторы отмечают ([3]) трудность приготовления образца, пропускающего около 6% инфракрасной радиации с длиной волны 5 $\mu$ и в то же время имеющего достаточно большую поверхность, чтобы можно было измерить полосы поглощения хемосорбированных веществ. Известные осложнения связаны также с наличием водорода на поверхности восстановленного металла.

Представлялось желательным разработать методику спектроскопического исследования адсорбции и каталитических превращений на слоях металла с заданной оптической плотностью и по возможности свободных от посторонних газов и паров. Нами применена возгонка металла в вакууме на окна оптической кюветы. В ультрафиолетовой области спектра использовалась цельнопаянная кварцевая кювета длиной 16 мм. Условия приготовления зеркальных пленок палладия толщиной около 1000 Å и результаты исследования происходящей на них реакции перераспределения водорода в циклогексадиене-1,3 опубликованы ранее ([1]). В данной работе на окна кюветы при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. наносились пленки палладия толщиной порядка 100 Å, которые пропускали 30% излучения с длиной волны 2600 Å, проходившего через кювету до возгонки металла. Даже при комнатной температуре эти пленки обладали значительной каталитической активностью. Спектр поглощения паров циклогексадиена-1,3*, впущенных в кювету, уже через несколько минут сменялся характерными полосами поглощения паров бензола, что свидетельствовало о практически полном завершении реакции $2C_6H_8 = C_6H_6 + C_6H_{10}$.

Меньшую каталитическую активность имели пленки палладия толщиной

* Циклогексадиен-1,3, синтезированный по методу Гофмана и Дамма ([5]), любезно предоставлен проф. Р. Я. Левиной, которой авторы приносят глубокую благодарность. Константы углеводорода: т. кип. 78,5°/740 мм; $n_D^{20} = 1{,}4740$.

порядка 100 Å на флюоритовых окнах кюветы, которая была применена для работы в инфракрасной области. Флюоритовые окна были приклеены специальным пицеином к плоским шлифованным фланцам цилиндрической стеклянной кюветы длиной 25 мм. До нанесения пленок палладия на окна кюветы в ней были получены спектры поглощения паров циклогексадиена при различных давлениях. Спектры записывались на двухлучевом спектрометре ИКС-2 с призмой из фтористого лития. Спектральная ширина щелей указана в масштабе частот по оси абсцисс на рис. 1*а*. Кривая *1* рис. 1*а*

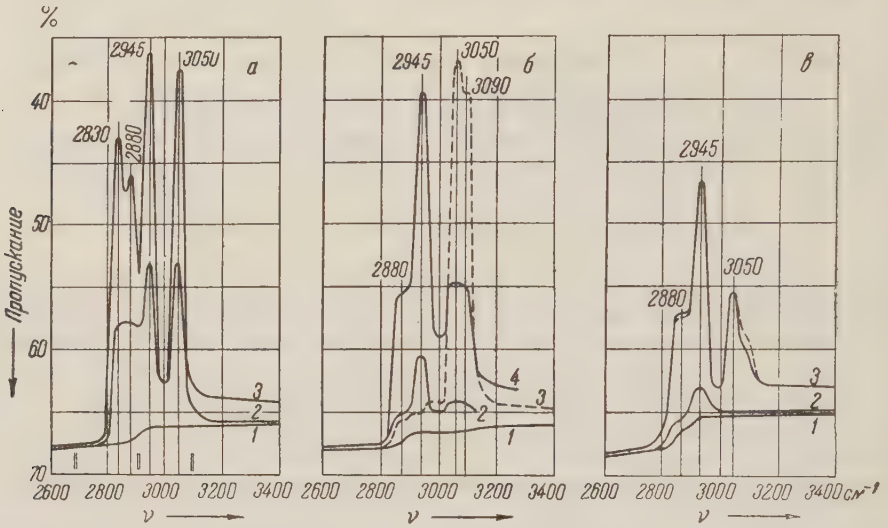



Рис. 1. Спектры поглощения циклогексадиена, полученные в кювете с флюоритовыми окнами. *а* — до нанесения пленок палладия на окна, *б* и *в* — с пленками палладия, пропускающими, соответственно, 25 и 70% излучения с частотой 2000 см$^{-1}$

отвечает пропусканию кюветы при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., кривые *2* и *3* — спектры паров циклогексадиена при давлениях соответственно 15 и 75 мм рт. ст. Полосы поглощения циклогексадиена 2945 и 3050 см$^{-1}$ не изменяют своего характера при уменьшении давления, а полосы 2830 и 2880 см$^{-1}$ при 15 мм рт. ст. и данной длине слоя уже не разрешаются. После откачки кюветы при комнатной температуре до $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. кривая пропускания совпала с исходной кривой *1*.

Затем на оба окна кюветы были нанесены пленки палладия, которые снизили пропускание при 2000 см$^{-1}$ до 25% от первоначального, и после диафрагмирования пучка сравнения записаны спектры, изображенные на рис. 1*б*. Кривая *1* показывает, что пленки палладия не имеют полос поглощения в данной области спектра. Спектр паров циклогексадиена при 75 мм рт. ст., находившихся в кювете с пленками палладия 10 часов при 20° (кривая *4*), отличается от аналогичного спектра, который был получен до нанесения пленок палладия на окна кюветы (ср. с кривой *3* рис. 1*а*). Вместо узкой полосы 3050 см$^{-1}$, которая хорошо разрешалась даже при пятикратном уменьшении давления паров циклогексадиена, появилась полоса 3050—3090 см$^{-1}$. Именно такого результата следовало ожидать в случае частичного протекания на пленках палладия превращения циклогексадиена в бензол и циклогексен. Из указанных углеводородов только бензол имеет интенсивные полосы поглощения с частотами выше 3050 см$^{-1}$. Бродерсен и Лангсет ([6]) показали, что наиболее интенсивны полосы поглощения паров бензола с частотами 3047, 3083 и 3100 см$^{-1}$. С этими данны согласуется спектр паров бензола, представленный пунктирной кривой *3* на рис. 1*б*, который был получен в той же кювете при давлении 75 мм рт. ст. после откачки паров циклогексадиена. Полосы 3083 и 3100 см$^{-1}$ при использован-

ных нами длине слоя и спектральной ширине щелей не разрешаются, как это имело место и в работе Бэйли, Хэйла, Ингольда и Томпсона ([7]), а образуют «плечо» у более интенсивной полосы 3047 $см^{-1}$. Поэтому расширение полосы спектра циклогексадиена 3050 $см^{-1}$ до 3090 $см^{-1}$ или появление у нее «плеча» со стороны высоких частот указывает на присутствие паров бензола. Как видно из кривой *2* рис. 1*б*, это наблюдается и при понижении исходного давления паров циклогексадиена до 15 мм рт. ст. При более низких давлениях полосы поглощения паров циклогексадиена не обнаруживаются, что свидетельствует об отсутствии прочной адсорбции циклогексадиена на пленках палладия толщиной около 100 Å, как и на флюоритовых окнах.

Качественно иной результат был получен на еще менее плотных пленках палладия, нанесенных на те же флюоритовые окна после их полировки. Новые пленки пропускали 70% инфракрасной радиации с частотой 2000 $см^{-1}$, проходившей через флюоритовые окна. На рис. 1*в* кривая *3* представляет спектр паров циклогексадиена, исходное давление которых составляло 75 мм рт. ст., после пребывания в течение 2 час. 40 мин. при комнатной температуре в кювете с очень тонкими пленками палладия на окнах. Еще через полчаса был получен спектр, который точно совпал с кривой *3*, за исключением участков, нанесенных пунктиром. В данном случае полоса 3050 $см^{-1}$ имеет «плечо» со стороны высоких частот. Поглощение именно в этом участке возрастает при увеличении времени контакта паров циклогексадиена с пленками палладия, а интенсивность полос поглощения циклогексадиена несколько уменьшается. Следовательно, чрезвычайно тонкие пленки палладия на флюорите также обладают каталитической активностью в отношении реакции $2C_6H_8 = C_6H_6 + C_6H_{10}$.

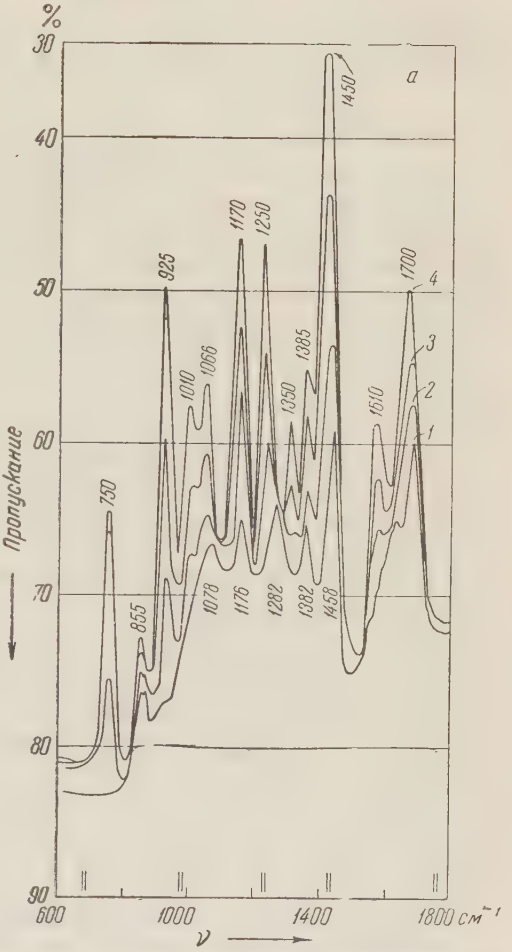



Рис. 2. Спектры поглощения циклогексадиена, которые получены в кювете с окнами из каменной соли, покрытыми пленками палладия. Пояснения в тексте

В отличие от опытов с более плотными пленками палладия и при отсутствии пленок палладия на флюоритовых окнах, откачка той же кюветы с тонкими пленками до остаточного давления паров циклогексадиена $10^{-3}$ мм рт. ст. не привела к исчезновению всех полос поглощения. Увеличение продолжительности откачки при комнатной температуре до 30 мин. не изменило характера спектра, который изображен кривой *2* рис. 1*в*.

Этот спектр не может принадлежать парам циклогексадиена, так как при данной длине слоя они не дают полос поглощения даже при давлении, в тысячу раз большем. Совпадение частоты полосы 2945 $см^{-1}$ с частотой спектра паров циклогексадиена позволяет считать, что получен спектр циклогексадиена, прочно адсорбированного на очень тонкой пленке пал-

ладия. Указанная полоса исчезает только при записи спектра в процессе откачки, когда давление в кювете не превышает $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. (кривая *3* рис. 1*в*).

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в спектре прочно адсорбированного циклогексадиена нет полосы 3050 $см^{-1}$. Как известно (см., например, ([8])), в области 3000—3150 $см^{-1}$ лежат полосы валентных колебаний связей С — Н при наличии у данного атома углерода непредельных или ароматических связей. Следовательно, в спектре прочно адсорбированного на палладии циклогексадиена не проявляются колебания связей

$$C - H \text{ групп } \diagdown\!\!\diagup C - H.$$

Аналогичный результат был получен с очень тонкими пленками палладия на окнах из каменной соли, которые пропускали около 80% радиации с частотой 2000 $см^{-1}$, проходившей через окна без пленок. В этом случае также не была обнаружена полоса 3050 $см^{-1}$, и при давлении паров циклогексадиена $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. был получен спектр, представленный кривой *1* на рис. 2. Характер этого спектра не изменился после откачки в течение 8 часов при нагревании кюветы до 50°, а также после впуска и откачки паров бензола. Указанные опыты были проведены со стеклянной кюветой длиной 145 мм, к плоским фланцам которой на вакуумной смазке присоединялись окна из каменной соли. При остаточном давлении $10^{-4}$ мм было сделано 10 записей спектра, которые показали его воспроизводимость. В связи с тем, что подобный спектр не удалось получить на окнах без пленки палладия, можно полагать, что спектр принадлежит циклогексадиену, прочно адсорбированному на пленке палладия.

Сравнение спектра прочно адсорбированного циклогексадиена со спектрами паров при давлениях 12, 30 и 50 мм, которые представлены на рис. 2 кривыми *2*, *3*, *4*, показывает, что ряд полос обоих спектров близок по частотам. В то же время спектр адсорбированного циклогексадиена не имеет полос 750 и 925 $см^{-1}$, которые интенсивны в спектре пара и, вероятно, принадлежат неплоским деформационным колебаниям связей С — Н. Слабее, чем в паре при сравнимом поглощении у других частот, выражена полоса 1608 $см^{-1}$, которая характерна для валентных колебаний связей С = С. Можно предположить, что указанные отличия спектров адсорбированного на палладии циклогексадиена от спектра пара обусловлены образованием связей углерод — палладий за счет разрыва или ослабления обеих $\pi$-связей молекулы циклогексадиена при прочной адсорбции на палладии.

Авторы приносят глубокую благодарность проф. В. М. Татевскому за содействие в выполнении данной работы и обсуждение результатов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 IV 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. P. Eischens, W. A. Pliskin, S. A. Francis, J. Chem. Phys., **22**, № 10, 1786 (1954). [2] W. A. Pliskin, R. P. Eischens, J. Chem. Phys., **24**, № 2, 482 (1956). [3] R. P. Eischens, S. A. Francis, W. A. Pliskin, J. Phys. Chem., **60**, № 2, 194 (1956). [4] В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский, ДАН, **116**, № 1, 81 (1957). [5] B. F. Hoffman, P. Damm, Mitteil. Schlesisch. Kohlenforsch. Inst., **2**, 97 (1925). [6] S. Brodersen, A. Langseth, Mat.-Fys. Skrifter Dat. Vid. Selsk., **1**, № 1, 1 (1956). [7] C. R. Bailey, J. B. Hale, C. K. Ingold, J. W. Thompson, J. Chem. Soc., **1936**, 931. [8] А. В. Иогансен, Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, в. 6, гл. 23 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

С. С. ДУХИН и член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН

# ДИФФУЗИОННО-ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ПАДАЮЩЕЙ КАПЛИ С АДСОРБЦИОННЫМ СЛОЕМ

Электрическое поле покоящейся частицы локализовано, как известно, в пределах двойного электрического слоя. Положение, однако, изменяется, если учесть движение капли относительно окружающей среды, подвижность ее поверхности. Впервые возникновение электрического поля при движении жидкой поверхности раздела рассматривалось Фрумкиным и Левичем [1] для случая ртутной капли, падающей в растворе электролита. При этом приходилось учитывать процесс адсорбции — десорбции лишь одного сорта ионов — ионов ртути, так как внутренняя обкладка двойного слоя была представлена свободными электронами ртути. Поэтому оказалось возможным учитывать только миграцию ионов в электрическом поле, пренебрегая диффузией. В данной работе рассматривается качественно иной процесс, когда на подвижной поверхности капли адсорбируются два типа ионов из раствора электролита. Сохранение приблизительной электронейтральности двойного слоя в условиях его непрерывного обновления требует примерного равенства количеств положительных и отрицательных зарядов, поступающих из объема раствора. В отсутствие электрического поля это условие может быть выполнено лишь при равной величине коэффициентов диффузии ионов. Если же коэффициенты диффузии не равны, возникает электрическое поле, выравнивающее подвод положительных и отрицательных ионов к поверхности. Такого рода явления аналогичны диффузионным потенциалам.

Мы рассмотрим диффузионно-электрический эффект, имеющий место при падении капли раствора электролита в жидкой или газообразной среде (например, в масле или в воздухе), которую простоты ради будем считать лишенной ионов.

Пусть $\Gamma^+$ и $\Gamma^-$ — адсорбции положительных и отрицательных ионов, $v_t$ — скорости жидкости у поверхности капли. Движение поверхности капли сопровождается конвективным переносом адсорбированных положительных и отрицательных ионов, плотности поверхностных потоков которых соответственно равны $\Gamma^+ V_t$ и $\Gamma^- V_t$. Нетрудно убедиться, что поверхностные дивергенции этих потоков отличны от нуля. Между тем в стационарных условиях локальные поверхностные плотности ионов должны сохраняться. Разница в поступлении и потере адсорбированных ионов, имеющая место за счет конвективного поверхностного потока, должна компенсироваться соответствующей нормальной составляющей объемного потока ионов $j_n$, обусловленного миграцией ионов в электрическом поле и их диффузией:

$$\operatorname{div}_s(\Gamma^+ v_t) = j_n^+ = \left(-D^+\frac{\partial C^+}{\partial r} + \frac{F}{RT}D^+ z^+ C^+ E_{1r}\right)_a, \qquad (1)$$

$$\operatorname{div}_s(\Gamma^- v_t) = j_n^- = \left(-D^-\frac{\partial C^-}{\partial r} - \frac{F}{RT}D^- z^- C^- E_{1r}\right)_a, \qquad (2)$$

где $E_{1r}$ — радиальная составляющая электрического поля у внутренней стороны поверхности, $F$ — число Фарадея, $R$ — газовая постоянная, $T$ — абсолютная температура, $a$ — радиус пузырька.

Основным фактором, упрощающим отыскание распределения потенциала в электролите, является представление об электронейтральности ([2]) в его объеме:

$$z^+C^+ - z^-C^- = 0. \tag{3}$$

Аналогичное условие должно выполняться и для адсорбций:

$$z^+\Gamma^+ - z^-\Gamma^- = 0. \tag{4}$$

Используя (3) и (4), удобно ввести объемную молярную концентрацию $C$ и поверхностную молярную концентрацию $\Gamma$

$$C = \frac{C^+}{z^-} = \frac{C^-}{z^+}, \qquad \Gamma = \frac{\Gamma^+}{z^-} = \frac{\Gamma^-}{z^+}.$$

Исключая из (1) и (2) $C^+$ и $C^-$ с помощью (3) и принимая условие (4), получим:

$$E_{1r}(\theta) = \frac{RT}{F}\frac{D^+ - D^-}{D^+D^-}\frac{\operatorname{div}_s(\Gamma v_t)}{(z^+ + z^-)\,C}. \tag{5}$$

Для определения электрического потенциала в объеме капли следует рассмотреть уравнения непрерывности для потоков ионов в объеме электролита, которые при условии (3) принимают вид ([2]),

$$\boldsymbol{v}\operatorname{grad} C = D_{ef}\,\Delta C \tag{6}$$

$$\frac{F}{RT}(z^+D^+ + z^-D^-)\,C\boldsymbol{E}_1 + (D^+ - D^-)\operatorname{grad} C = \frac{\boldsymbol{i}}{Fz^+z^-}, \tag{7}$$

где $D_{ef} = \dfrac{D^+D^-(z^+ + z^-)}{z^+D^+ + z^-D^-}$, $\boldsymbol{v}$ — распределение скоростей, $\boldsymbol{i}$ — плотность полного электрического тока. Таким образом, для определения электрического поля следует сперва решить уравнение конвективной диффузии (6), а затем воспользоваться (7), для чего требуется, кроме того, знание распределения полного тока.

Используя (1), (2) и условие (4), покажем, что нормальная составляющая тока у поверхности капли в первом приближении равна нулю

$$i_n = (i_n^+ - i_n^-) = z^+ej_n^+ - z^-ej_n^- = \operatorname{div}_s[(z^+\Gamma^+ - z^-\Gamma^-)\,eV_t] = 0. \tag{8}$$

Чтобы убедиться, что в рассматриваемом случае плотность полного тока повсюду равна нулю, преобразуем (7) к виду

$$\boldsymbol{i}(r,\ \theta) = C(r, \theta)\operatorname{grad}\Psi(r,\ \theta), \tag{9}$$

где $\Psi(r,\ \theta) = Fz^+z^-\left[\dfrac{F}{RT}(z^+D^+ + z^-D^-) + (D^+ - D^-)\ln C\right]$, $\varphi(r,\ \theta)$ — электрический потенциал. Выразим теперь через $\Psi$ уравнение непрерывности для полного тока $\operatorname{div}\boldsymbol{i} = 0$ и граничное условие, легко получаемое из (8) и (9), если учесть, что $C(a,\ \theta) \neq 0$:

$$\operatorname{div}[C(r,\ \theta)\operatorname{grad}\Psi(r,\ \theta)] = 0, \quad \frac{\partial\Psi}{\partial r}(a,\ \theta) = 0.$$

Нетрудно показать аналитически или используя, например, метод тепловой аналогии, что данная задача имеет только тривиальное решение

$$\Psi(r,\ \theta) = \text{const},$$

так что

$$\boldsymbol{i}(r,\ \theta) = 0. \tag{10}$$

Учитывая (10), преобразуем (7) к виду

$$\vec{\boldsymbol{E}}_1 = \frac{RT}{F}\frac{D^+ - D^-}{z^+D^+ + z^-D^-}\operatorname{grad}\ln C, \tag{11}$$

откуда сразу же следует формула, связывающая распределение потенциала $a\varphi_1(r,\ \theta)$ с распределением концентрации:

$$\varphi_1(r, \theta) = \frac{RT}{F}\frac{D^+ - D^-}{z^+D^+ + z^-D^-}\ln\frac{C}{C_0} + \varphi_0, \qquad (12)$$

где $C_0$ — концентрация у экватора капли.

Рассмотрим вопрос об электрическом поле капли в частном случае малых перепадов концентрации ионов

$$C(r, \theta) - C_0 \ll C_0. \qquad (13)$$

Так как объемная концентрация повсюду у поверхности согласно (13) почти совпадает с $C_0$, отклонение $\Gamma(\theta)$ от $\Gamma_0$ должно быть незначительным *:

$$\Gamma(\theta) - \Gamma_0 \ll \Gamma_0. \qquad (14)$$

Распределение скоростей вдоль поверхности капли при $\mathrm{Re} \ll 1$ имеет вид [3]

$$v_t = v_0 \sin\theta. \qquad (15)$$

Подставляя (15) в (5) и учитывая (14) и (13), преобразуем (5) к виду

$$E_{1r}(\theta) = \frac{2RT}{F(z^+ + z^-)}\frac{D^+ - D^-}{D^+D^-}\frac{v_0}{a}\frac{\Gamma_0}{C_0}\cos\theta. \qquad (16)$$

Исключим $E_{1r}$ из (1) и (2), используя (3), (4) и (15), что при учете (14) дает простое граничное условие для определения $C(r, \theta)$

$$\frac{\partial C}{\partial r}(a, \theta) = 2\frac{v_0\Gamma_0}{D_{ef}a}\cos\theta. \qquad (17)$$

Составим критерий, характеризующий условия диффузии внутри капли, дающий порядок величины отношения конвективного потока к диффузионному:

$$\mathrm{Pe} = \frac{av_0}{D_{ef}}\frac{C_0}{\delta C},$$

где перепад концентрации в капле можно оценить как перепад концентрации вдоль ее поверхности между экватором и полюсом

$$\delta C = C_0 - C(a, 0), \quad v_0 = \frac{3}{2}U_0\frac{\eta_2 + \eta_1 + \gamma}{2\eta_2 + 2\eta_1 + 3\gamma}, \qquad U_0 = \frac{2}{9}\frac{a^2g(\rho_1 - \rho_2)}{\eta_2},$$

где $U_0$ — скорость падения капли в данной среде, $\eta_2$ и $\rho_2$ вязкость и плотность среды, $\eta_1$ и $\rho_1$ вязкость и плотность вещества капли, $\gamma$ — коэффициент торможения, которым мы будем пренебрегать. При условии

$$\mathrm{Pe} \ll 1 \qquad (18)$$

конвективным переносом ионов можно пренебречь по сравнению с диффузионным, что позволяет в этом случае заменить (6) уравнением Лапласа

$$\Delta C = 0. \qquad (19)$$

Решение его совместно с граничными условиями $C\left(a, \frac{\pi}{2}\right) = C_0$ и (17) не представляет труда:

$$C(r, \theta) = C_0\left(1 + \frac{\delta C}{C_0}\frac{r}{a}\cos\theta\right), \qquad (20)$$

где, как видно из (17),

$$\frac{\delta C}{C_0} = 2\frac{v_0}{D_{ef}}\frac{\Gamma_0}{C_0}, \qquad (21)$$

так что условие (13) заменяется следующим образом $2\frac{v_0}{D_{ef}}\frac{\Gamma_0}{C_0} \ll 1$, или

$$\Gamma_0/C_0 \ll {}^1/_2 D_{ef}/v_0. \qquad (13')$$

* Предполагается, что отклонение от адсорбционного равновесия в каждой точке поверхности невелико.

Подставляя (21) в безразмерный критерий Pe, запишем теперь условие (18) следующим образом

$$\mathrm{Pe} \sim \frac{aC_0}{\Gamma_0} \ll 1. \qquad (18')$$

Условия (13′) и (18′) удобно объединить:

$$a \ll \frac{\Gamma_0}{C_0} \ll \frac{1}{2}\frac{D_{ef}}{v_0}. \qquad (22)$$

Как показывает численный расчет в случае капли водного аэрозоля, это условие хорошо удовлетворяется * при $a \leqslant 1\mu$. При $a \simeq 3\mu$ вышеизложенные результаты можно использовать только для оценки искомой величины напряженности электрического поля при значениях $\Gamma_0/C_0$, лежащих в узких пределах, определяемых из (22).

Подставляя (20) в (12) и отбрасывая члены выше первого порядка малости относительно $\delta C/C_0$, получим

$$\varphi_1(r, \theta) = \frac{2RT}{F}\frac{D^+ - D^-}{z^+D^+ + z^-D^-}\frac{v_0}{D_{ef}}\frac{\Gamma_0}{C_0}\frac{r}{a}\cos\theta + \varphi_0. \qquad (23)$$

При определении внешнего электрического поля капли не будем принимать во внимание ионизацию воздуха, вследствие чего распределение потенциала в воздухе $\varphi_2(r, \theta)$ должно удовлетворять уравнению Лапласа

$$\Delta\varphi_2 = 0. \qquad (24)$$

Скачок потенциала на поверхности капли $\delta V$ будем считать независящим от угла $\theta$, что соответствует достаточно малым величинам адсорбции, не вызывающим заметного изменения скачка потенциала **

$$\varphi_2(a, \theta) - \varphi_1(a, \theta) = \delta V. \qquad (25)$$

Распределение потенциала, удовлетворяющее (24) и (25), имеет вид

$$\varphi_2(r, \theta) = \frac{2RT}{F}\frac{D^+ - D^-}{z^+D^+ + z^-D^-}\frac{v_0}{D_{ef}}\frac{\Gamma_0}{C_0}\frac{a^2}{r^2}\cos\theta, \qquad (26)$$

причем принято $\varphi_0 = -\delta V$, что обеспечивает нулевое значение потенциала на бесконечности.

Если принять $a \sim 3\mu$, $\delta C/C_0 \sim 0{,}3$, напряженность электрического поля у поверхности капли $E_2(a, \pi) = \mathrm{grad}\,\varphi_2(a, \pi)$ составит 100 в/см.

В действительности столь большое значение напряженности электрического поля в этих конкретных условиях не реализуется вследствие электрокапиллярного торможения поверхности, которое мы не учитывали. Расчет показывает, что при $E \sim$ 100 в/см электрическое поле должно затормозить движение поверхности, так что такое электрическое поле не может реализоваться. Напротив, уже при 10 в/см тангенциальные электрические силы, тормозящие движение поверхности, на порядок меньше вязких, так что электрокапиллярным эффектом в этом случае можно пренебречь.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
5 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Фрумкин, [В. Г. Левич, Acta Physikochim. URSS, 2, 193 (1946). А. Н. Фрумкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1945, 223; В. Г. Левич, ЖФХ, 21, 689 (1947); И. Н. Багоцкая, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 21, 1033 (1947). [2] В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, § 39, Изд. АН СССР, 1952. [3] Там же, §§ 53—61.

* Излагаемая теория без особого труда обобщается на случай Pe $\gg$ 1, когда электрическое поле в капле оказывается локализованным в тонком пограничном слое. Рассмотрение этого вопроса должно составить предмет отдельной статьи.

** Излагаемая теория легко обобщается на случай высоких концентраций поверхностно-активного вещества, когда следует учитывать изменение скачка потенциала вдоль поверхности и торможение ее движения адсорбированным веществом. Этот случай не рассматривается здесь, как менее интересный, так как при торможении поверхности электрическое поле убывает.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

Р. В. ОСИКО

# ДВА ВИДА ЦЕНТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МАРГАНЦА В ФАЗЕ КАДМИЙ—ЛИТИЙ-ОРТОСИЛИКАТА

*(Представлено академиком А. Н. Терениным 3 III 1958)*

В кратком сообщении Мак Кига и Стюарда в числе других люминофоров описаны цинк — литий- и кадмий — литий-силикаты, активированные марганцем ([1]). В зависимости от состава и условий приготовления эти люминофоры обладали зеленой или красной люминесценцией. Ранее нами было проведено детальное исследование цинк-литиевых люминофоров, позволившее выяснить причины возникновения люминесценции того или иного цвета ([5]); настоящее сообщение посвящено кадмий-литиевым люминофорам.

На основе рентгенографических данных Мак Киг и Стюард сделали вывод, что зеленую и красную люминесценцию следует приписать различным кристаллическим фазам, а именно: зеленую — кадмий — литий-ортосиликату, активированному марганцем, состава $CdO \cdot Li_2O \cdot SiO_2 \cdot Mn$, и красную — кадмий — литий-метасиликату, активированному марганцем, состава $CdO \cdot Li_2O \cdot 2SiO_2 \cdot Mn$. Нами была приготовлена серия образцов кадмий — литий-ортосиликатов, активированных марганцем с общей формулой $(6 - x)CdO \cdot xLi_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 0{,}015\ Mn$; причем $x$ бралось равным 0; 0,5; 1; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 6,0. Образцы готовились двумя различными способами: спеканием порошков и методом, основанным на применении ортокремнеэтилового эфира и растворов нитратов кадмия, лития и марганца. Исходными веществами служили специально приготовленные карбонаты кадмия и лития высокой степени чистоты, двуокись кремния марки «для люминофоров», нитрат марганца марки ч. д. а. и трехкратно перегнанный ортокремнеэтиловый эфир. При получении шихты для люминофоров по второму способу карбонаты кадмия и лития растворялись в перегнанной азотной кислоте (исходная кислота имела квалификацию х. ч.), и нитрат марганца вводился в виде водного раствора.

Шихта поступала в высокотемпературную прокалку, причем температура и время прокалки экспериментально подбирались для каждого образца с таким расчетом, чтобы яркость люминесценции была максимальной. В зависимости от состава температура колебалась в пределах 800°— 1000°, а время прокалки — от 2 до 3 час. Применение различных способов синтеза, а также повторные синтезы одним и тем же способом позволили оценить воспроизводимость люминесцентных свойств кадмий — литий-силикатов с марганцем; при этом мы убедились, что люминсфоры одинакового состава, но полученные указанными различными способами или повторно приготовленные, не отличаются по цвету и яркости свечения. Способностью люминесцировать обладали образцы от состава $5{,}5CdO \cdot 0{,}5Li_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 0{,}015Mn$ до состава $2CdO \cdot 4Li_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 0{,}015Mn$. Образцы с еще большим содержанием окиси лития имели интенсивную окраску. Ортосиликат кадмия с марганцем не люминесцировал, хотя и не имел окраски. Люминесценция кадмий—литий-ортосиликатов с марганцем хорошо возбуждается коротким ультрафиолетом и катодными лучами.

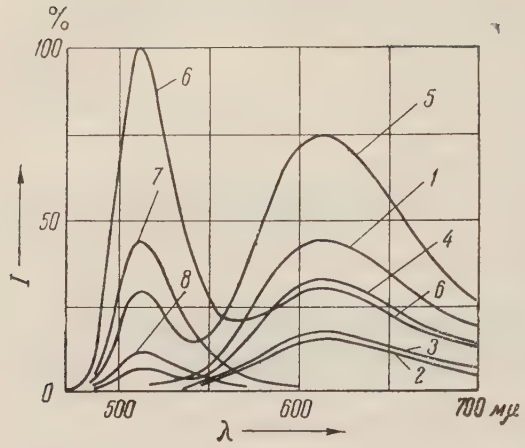



Рис. 1. Спектры фотолюминесценции кадмий — литий-ортосиликатов, активированных марганцем, различного состава. Возбуждение резонансной линией ртути 254 мμ. *1*—5,5 $CdO \cdot 0{,}5Li_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 0{,}015Mn$; *2*— $5CdO \cdot 1Li_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 0{,}015Mn$; *3* — $4{,}5CdO \cdot 1{,}5Li_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 0{,}015Mn$; *4* — $4CdO \cdot 2Li_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 0{,}015Mn$; *5* — $3{,}5CdO \cdot 2{,}5Li_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 0{,}015Mn$; *6*—$3CdO \cdot 3Li_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 0{,}015Mn$; *7* — $2{,}5CdO \cdot 3{,}5Li_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 0{,}015Mn$; *8* — $2CdO \cdot 4Li_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 0{,}015Mn$

На рис. 1 и 2 представлены спектры соответственно фото- и катодолюминесценции кадмий — литий-ортосиликатов, активированных марганцем. Возбуждение проводилось или резонансной линией ртути 254 мμ, или электронным пучком с напряжением 6 кв и плотностью тока $3 \cdot 10^{-7}$ а/см². Спектры промерялись с помощью монохроматора УМ-2; приемником излучения при этом служил фотоумножитель ФЭУ-32.

Как видно из рис. 1 и 2, спектры люминесценции представляют собой зеленую или оранжево-красную полосы или их сумму. Положение максимумов зеленой и красной полос (514 и 615 мμ) не зависит от способа возбуждения и от состава люминофоров. В зависимости от отношения $CdO/Li_2O$ в ортосиликате изменяется отношение интенсивностей зеленой и красной полос, причем неодинаково при фото- и катодовозбуждении. Зависимость интенсивностей этих полос от состава имеет сложный характер, поэтому затруднительно делать какие-либо выводы лишь на основании сравнения приведенных на рис. 1 и 2 спектров люминесценции. Для анализа полученных результатов мы разложили спектры люминесценции на составляющие их две полосы и путем измерения площадей под соответствующими спектральными кривыми определили интегральные яркости зеленой и красной полос. На рис. 3 представлена зависимость интегральной яркости обеих полос от состава люминофоров при фото- и катодовозбуждении. Из этих данных следует, что как при фото-, так и при катодовозбуждении максимальная интегральная яркость как зеленой полосы, так и обеих полос вместе наблюдается у образцов, состав которых близок к $3CdO \cdot 3Li_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 0{,}015Mn$.

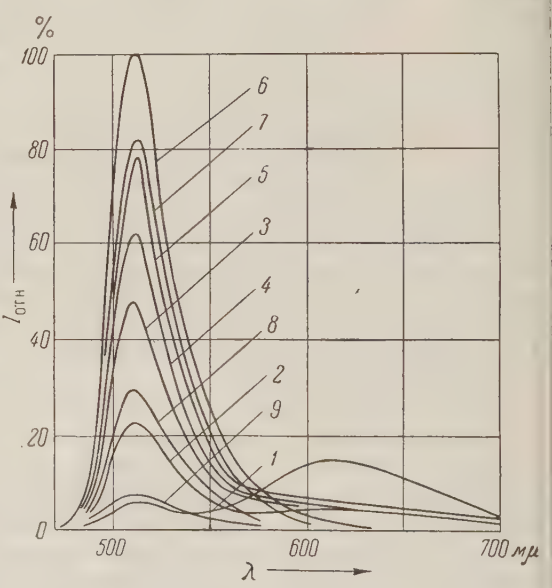



Рис. 2. Спектры катодолюминесценции кадмий — литий-ортосиликатов, активированных марганцем, различного состава. Возбуждение электронным пучком с напряжением 6 кв при плотности тока $3 \cdot 10^{-7}$ а/см². *9* — $1{,}5CdO \cdot 4{,}5Li_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 0{,}015Mn$. Остальные обозначения кривых — как на рис. 1

Для зеленой полосы максимумы на кривых интегральной яркости при обоих видах возбуждения совпадают, но только при катодном возбуждении зеленая люминесценция наблюдается в гораздо более широких границах состава образцов, чем при фотовозбуждении. В противоположность

этому, кривые интегральной яркости красной полосы коренным образом различаются при различных способах возбуждения, а именно: по мере замещения в люминофоре $3CdO \cdot 3Li_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 0{,}015Mn$ части лития на кадмий при фотовозбуждении интегральная яркость красной полосы резко возрастает, и кривая проходит через максимум при составе $3{,}5CdO \cdot 2{,}5Li_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 0{,}015Mn$; при катодном же возбуждении в спектре люминесценции образца этого состава красная полоса почти полностью отсутствует.

Появление в спектрах люминесценции кадмий — литий-ортосиликатов с марганцем двух полос естественно было бы объяснить двухфазностью люминофоров, так как при этом изменение яркостей полос соответствовало бы изменению относительного содержания фаз в системе. Для решения этого вопроса необходимы были дополнительные данные. Мы сняли рентгенограммы нескольких готовых люминофоров (табл. 1).

Дебаеграммы снимались в камере диаметром 86 см при помощи трубки с медным антикатодом (при помощи никелевого фильтра выделялась линия $K_\alpha$). На приведенных рентгенограммах можно различить три системы линий: системы линий ортосиликатов кадмия и лития (6:0 и 0:6) и отличную от них систему линий, появляющуюся на рентгенограммах промежуточных составов. Эта система линий несомненно принадлежит фазе смешанного кадмий — литий-ортосиликата. По мере замещения кадмия на литий в ортосиликате кадмия система линий ортосиликата кадмия постепенно сменяется системой линий кадмий — литий-ортосиликата. На рентгенограммах образцов составов от $3{,}5CdO \cdot 2{,}5Li_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 0{,}015Mn$ до $1{,}5CdO \cdot 4{,}5Li_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 0{,}015Mn$ присутствуют линии только этой системы и полностью отсутствуют линии ортосиликатов кадмия и лития.

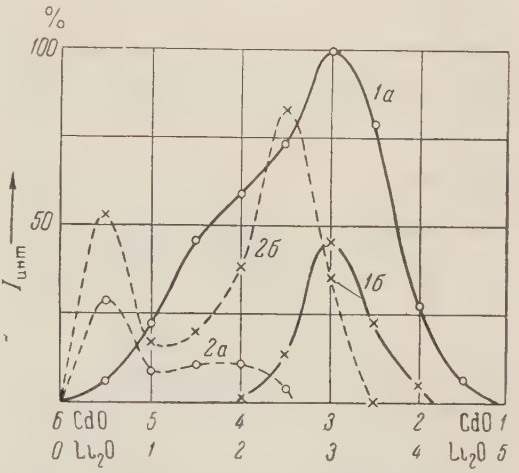



Рис. 3. Зависимость интегральной яркости зеленой и красной полос в спектрах фото- и катодолюминесценции от молярного отношения $CdO/Li_2O$ в кадмий — литий-ортосиликате, активированном марганцем. *1* — зеленая полоса, *2* — красная полоса; *а* — катодное возбуждение, *б* — фотовозбуждение

Из рис. 3 видно, что ортосиликат кадмия с марганцем и ортосиликат лития с марганцем не люминесцируют ни при фото-, ни при катодовозбуждении, следовательно при составах образцов, близких к $3CdO \cdot 3Li_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 0{,}015Mn$ как зеленую, так и красную люминесценцию следует приписать одной и той же фазе кадмий — литий-ортосиликата с марганцем.

Против такого вывода можно возразить, что люминофоры этих составов двухфазны и что в них одна фаза — ответственная за зеленую люминесценцию — и при фото-, и при катодовозбуждении количественно преобладает над фазой, обусловливающей красную фотолюминесценцию; в таком случае линии этой второй фазы могут не проявиться на рентгенограммах вследствие малой чувствительности рентгенографического метода в применении к системам с низкой симметрией. Однако отношение интегральной яркости красной полосы к интегральной яркости зеленой полосы при фотовозбуждении при переходе от образца $3CdO \cdot 3Li_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 0{,}015Mn$ к образцу $3{,}5CdO \cdot 2{,}5\ Li_2O \cdot 3\ SiO_2 \cdot 0{,}015Mn$ изменяется более чем в 5 раз и если бы в соответствии с этим в такое же число раз увеличивалась концентрация «красной» фазы в ущерб «зеленой», то это не могло бы не сказаться на рентгенограммах. Кроме того, известно, что интенсивность катодолюминесценции резко падает при добавлении к люминофору нелюминесцирующих механических приме-

Таблица 1

Межплоскостные расстояния кадмий — литий-ортосиликатов

| Отношение $CdO/Li_2O$ | | | | | | | Отношение $CdO/Li_2O$ | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 : 0 | 5 : 1 | 3,5 : 2,5 | 3 : 3 | 2,5:3,5 | 1,5:4,5 | 0:6 | 6:0 | 5:1 | 3,5:2,5 | 3 : 3 | 2,5 : 3,5 | 1,5:4,5 | 0 : 6 |
| — | — | — | — | — | — | 5,26 | — | — | — | — | — | — | 1,52 |
| — | — | — | — | — | — | 3,96 | 1,44 | 1,44 | — | — | — | — | — |
| — | 3,62 | 3,62 | 3,62 | 3,62 | 3,62 | — | — | — | 1,37 | 1,37 | 1,37 | 1,37 | — |
| — | — | 3,18 | 3,18 | 3,18 | 3,18 | — | 1,32 | 1,32 | 1,32 | 1,32 | 1,33 | 1,32 | — |
| — | — | — | — | — | — | 3,15 | — | — | — | — | — | — | 1,31 |
| 2,73 | 2,73 | — | — | — | — | — | — | — | 1,20 | 1,19 | 1,19 | 1,19 | — |
| — | — | — | — | — | — | 2,62 | — | — | 1,10 | 1,10 | 1,10 | 1,10 | 1,10 |
| 2,58 | 2,58 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,07 |
| 2,27 | 2,28 | — | — | — | — | — | — | — | 1,03 | 1,03 | 1,03 | 1,03 | — |
| — | — | 2,13 | 2,14 | 2,14 | 2,14 | — | — | — | — | — | — | — | 0,93 |
| — | — | 1,95 | 1,95 | 1,95 | 1,95 | — | 0,85 | 0,85 | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | 1,83 | — | — | 0,82 | 0,82 | 0,82 | 0,82 | — |
| 1,73 | 1,73 | — | — | — | — | — | 0,81 | 0,81 | — | — | — | — | — |
| 1,66 | 1,66 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,79 |
| — | — | 1,55 | 1,55 | 1,55 | 1,55 | — | | | | | | | |

сей и в нашем случае появление в системе «красной» фазы, т. е. фазы, не люминесцирующей при катодном возбуждении, должно было бы сопровождаться резким уменьшением интегральной яркости катодолюминесценции «зеленой» фазы, чего в действительности не наблюдается.

Таким образом, сопоставление данных, полученных из сравнения спектров люминесценции с данными рентгенофазового анализа, приводит к выводу, что и за зеленую, и за красную люминесценцию в данном случае ответственна одна и та же фаза кадмий — литий-ортосиликата, активированного марганцем. Молярное отношение окиси кадмия к окиси лития в этой фазе может несколько изменяться без нарушения фазовой однородности*.

В настоящее время широко распространено мнение, что цвет свечения активированных марганцем кислородсодержащих кристаллофосфоров определяется окружением марганца, а именно: зеленая люминесценция возникает при окружении марганца четырьмя, а красная — шестью атомами кислорода ([2–4]). Распространяя эту точку зрения на кадмий — литий-ортосиликат, активированный марганцем, мы считаем, что и в этом случае зеленая и оранжево-красная полосы в спектрах люминесценции обязаны своим происхождением указанным двум видам центров люминесценции. Изменение отношения интенсивностей зеленой и красной полос, наблюдаемое при изменении отношения $CdO/Li_2O$ в фазе кадмий—литий-ортосиликата, мы приписываем связанному с этим изменению вероятностей нахождения марганца в окружении четырех или шести атомов кислорода.

С аналогичным случаем образования марганцем «зеленых» и «красных» центров люминесценции в одной фазе мы столкнулись ранее при исследовании люминофора цинк — литий-силиката, активированного марганцем.

Приношу глубокую благодарность проф. М. А. Константиновой-Шлезингер за постоянное внимание к работе и ценные советы.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
17 II 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. H. McKeag, E. G. Steward, J. Appl. Phys., Suppl. № 4, 29 (1955). [2] H. W. Lewerenz, An Introduction to luminescence of solids, 1950. [3] S. H. Linwood, W. A. Weyl, J. Opt. Soc. Am., **32**, 443 (1942). [4] J. H. Shulman, J. Appl. Phys., **17**, 902 (1946). [5] М. А. Константинова-Шлезингер, В. В. Осико, Л. С. Улановская, Журн. неорг. хим., **3**, в. 6 (1958).

* Точное определение границ фазовой однородности кадмий — литий-ортосиликата с марганцем выходит за рамки настоящей работы.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*БИОХИМИЯ*

М. К. МИХАЙЛОВ

# ОБ ЭНЗИМАТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ТАБАЧНЫХ ПОЛИФЕНОЛОВ

*(Представлено академиком А. Л. Курсановым 28 III 1958)*

Цвет табака есть результат многих происходящих во время его переработки сложных химических и биохимических изменений входящих в него соединений, в том числе и полифенолов. При окислении последних под влиянием некоторых оксидаз получаются продукты, окрашенные в коричневый цвет и передающие этот же цвет растительным тканям.

Вопрос об энзиматическом окислении табачных полифенолов недостаточно изучен, несмотря на то, что указания на большое влияние этого процесса на формирование цвета табака в литературе имеются ([1], [6], [13], [14]). По Смирнову ([1]), изменения полифенолов, например, во второй фазе сушки и во время ферментации табака, сводятся главным образом к ферментативному расщеплению его гликозидов (автор считает, что полифенолы в табаке связаны в виде гликозидов) с освобождением полифенольных группировок и к последующему ферментативному окислению последних до бурокрашенных продуктов при участии кислорода воздуха. В этом своем виде концепция Смирнова ([1]) вошла и в учебники ([6]) и по сей день служит для объяснения потемнения цвета табака.

Следует отметить, что в свое время Смирнов не располагал данными о характере полифенолов в табаке, а также необходимыми данными для точной идентификации хотя бы некоторых соединений этой группы.

Нейберг и Кобел ([13]) отметили только, что рутин (один из идентифицированных в то время полифенолов табака) при добавлении $H_2O_2$ под влиянием пероксидазы дает бурокрашенные продукты.

Некоторые результаты исследования полифенолов в табаке, однако, показали, что они (полифенолы) могут быть разделены на две группы, а именно: а) флавоновые производные и б) производные коричной кислоты и что преобладающие по своему количеству полифенольные соединения первой группы суть рутин и изокверцитрин, а второй — хлорогеновая и кофейная кислоты ([4], [5], [7], [12]).

Имея все это в виду, мы сочли, что представляет интерес: а) исследовать энзиматическое окисление табачных полифенолов с попыткой установить при этом окислении различие двух вышеупомянутых групп, б) установить продукты энзиматического окисления двух групп полифенолов в табаке, которые сохраняют свой полифенольный характер и в) установить, не представляют ли полифенольные соединения в ферментированном табаке именно некоторые из этих полифенольных продуктов.

В этих исследованиях мы использовали в качестве субстрата как количественно преобладающие полифенолы — рутин и изокверцитрин из первой группы и хлорогеновую и кофейную кислоты из второй группы — так и кверцетин. На последнем, хотя он и идентифицирован в табаке только в виде гликозидов, мы остановились для того, чтобы установить, существует ли различие в результатах энзиматического окисления полифенолов первой группы в зависимости от того, находятся ли они в гликозидной форме или в свободном состоянии.

Необходимый нам сырой и очищенный ацетоновый энзиматический пре-

парат мы получали и сохраняли по способу, описанному Робертсом и Вудом ([8]) из свежих табачных листьев третьего яруса, сорта «Устинский 541». Опытной станции по табаку в селе Козарском.

Энзиматическое окисление вышеуказанных табачных полифенолов мы проводили так: через 0,1%-й раствор соответствующего полифенола (хлорогеновая или кофейная кислота), а для рутина, изокверцитрина и кверцетина через 0,1%-ю суспензию в $^1/_{15}$ *М* фосфатного буфера (pH 6,8), в котором был суспендирован и сырой ацетоновый препарат, пропускали воздух в продолжение $^1/_2$ часа при температуре 25—26°.

Для обнаружения сохранивших свой полифенольный характер продуктов, полученных при энзиматическом окислении указанных полифенолов, мы пользовались методом одномерной восходящей хроматографии на бумаге. В качестве растворителя мы использовали 15%-й водный раствор уксусной кислоты, при помощи которого получали более отчетливое разграничение пятен, чем при использовании органических растворителей ([10]). Полифенольные пятна мы обнаруживали как через флуоресценцию в у.-ф. свете, так и сбработкой хроматограмм проявителями: 1) аммиачные пары, 2) 1%-й метаноловый раствор хлорида железа, 3) реактив Гофнера, приготовленный по Герману ([10], [12]) и 4) 1%-й этаноловый раствор хлорида алюминия. Мы пользовались хроматографической бумагой Ватман № 1.

Получение подходящего для хроматографирования экстракта образовавшихся при энзиматическом окислении полифенольных продуктов осуществлялось путем извлечения их из окисляемых растворов или суспензии серным эфиром, после удаления которого полученный остаток растворяли в небольшом количестве воды.

В результате проведенного окисления экстракта полифенолоксидазой из сырого препарата мы установили: а) что раствор кофейной кислоты окрашивается в красно-коричневый цвет, а раствор хлорогеновой кислоты — в зеленый, переходящий затем в темно-коричневый и б) что в суспензии рутина, изокверцетрина и кверцитина не замечалось побурения,

На основании последнего результата можно заключить, что полифенолоксидаза из табака на эти полифенолы, вероятно, не действует.

Эти же результаты мы получили и при употреблении очищенного энзиматического препарата.

Для проверки сделанного нами вывода мы провели следующие опыты. В манометрических сосудиках Смирнова ([1], [6]) мы в продолжение 60 мин. при 120 об/мин качалки при 26° окисляли рутин, изокверцитрин и кверцетин (10 мг вещества, 16 мл буферного раствора (pH 6,8) и 100 мг очищенного ацетонового препарата). Результаты показали, что при этом кислород не поглощается, откуда следует, что как гликозиды рутин и изокверцитрин, так и их агликон — кверцетин не окисляются заметно под действием полифенолоксидазы из табака.

Эти наши результаты согласуются с литературными данными ([3], [9]), относящимися к полифенолоксидазе из чая, под влиянием которой кверцетин, кверцитрин и рутин также заметно не окисляются.

Однако результаты проведенных при этих же условиях опытов с $H_2O_2$ и пероксидазой из сырого ацетонового препарата показали, что как рутин, изокверцитрин и кверцетин, так и хлорогеновая и кофейная кислоты дают продукты темно-коричневого цвета.

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что для формирования темного цвета табака имеют значение обе группы полифенолов, но при этом соединения из группы флавонов будут влиять на потемнение табака только при окислении пероксидазой, а соединения второй группы (хлорогеновая и кофейная кислоты и родственные им полифенолы) — при действии как пероксидазы, так и полифенолоксидазы.

Результаты, относящиеся к получению полифенольных продуктов при окислении полифенолоксидазой кофейной и хлорогеновой кислот, видны из хроматограмм *I* и *II* (рис. 1). Из них следует, что а) при окислении кофейной

кислоты получаются 4 соединения (пятно *1*, $R_f = 0{,}13$; пятно *2*, $R_f = 0{,}29$; пятно *3*, $R_f = 0{,}43$ и пятно *4*, $R_f = 0{,}54$). Пятна этих соединений дают синюю флуоресценцию в у.-ф. свете, которая при обработке реактивом (1) давала желтоватый оттенок. При опрыскивании хроматограммы реактивом (2) пятна окрашивались в сине-зеленоватый цвет, а при обработке реактивом (3) принимали красно-коричневую окраску.

Пятно *3* при помощи свидетеля мы идентифицировали как непрореагировавшую при окислении кофейную кислоту. Остальные 3 пятна, полученные в результате энзиматического окисления, мы не идентифицировали. На основе проведенных реакций можно предположить, что они представляют соединения, родственные кофейной кислоте, б) что при окислении хлорогеновой кислоты получаются только 2 соединения (пятно *1*, $R_f = 0{,}42$ и пятно *2*, $R_f = 0{,}66$), пятна которых под действием реактива (1) дают синюю флуоресценцию в у.-ф. свете, переходящую у пятна *2* в интенсивную желто-зеленоватую и у пятна *1* в совсем слабо желтоватую. Так же отчетливы, но только для пятна *2*, были реакции с реактивами (2) и (3).

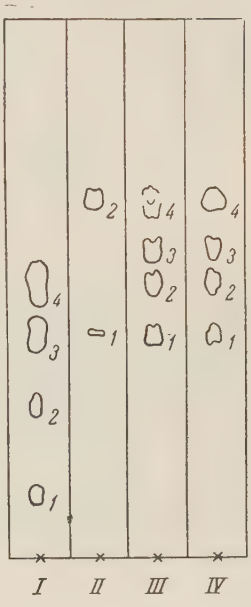


Рис. 1

Пятно *2* мы идентифицировали при помощи свидетеля как непрореагировавшую при энзиматическом окислении хлорогеновую кислоту, а относительно пятна *1* предполагаем, что оно относится к родственному ей соединению.

Полученные нами результаты по полифенольным продуктам окисления полифенолоксидазой из табака кофейной и хлорогеновой кислот не совпадают с результатами Германа ([10]), полученными при окислении кофейной кислоты полифенолоксидазой из шампиньона, и Войрмана и Суейна ([11]) при окислении хлорогеновой кислоты полифенолоксидазой из яблок и груш. Эти расхождения можно объяснить упомянутой в литературе специфичностью действия полифенолоксидазы различных растений в отношении окисления собственных полифенолов и полифенолов других растений ([2]).

В наших опытах с окислением рутина, изокверцитрина и кверцетина полифенолоксидазой мы на хроматограммах не обнаружили никаких других пятен, кроме тех, которые обусловлены исходными соединениями (при применении реактива (4)).

Эти результаты находятся в согласии с вышеизложенными, показывающими, что на рутин, изокверцитрин и кверцетин полифенолоксидаза из табака не действует.

Для выяснения вопроса — не содержатся ли в ферментированном табаке некоторые из полифенольных продуктов окисления полифенолоксидазой кофейной и хлорогеновой кислот — мы приготовили водный экстракт той же пробы табака, которую мы использовали для получения ацетонового препарата, но после его сушки на солнце и заводской ферментации (50°-й режим). Из этого препарата экстрагировали полифенолы эфиром, как и в описанных выше опытах.

Полученные хроматограммы показаны на рис. 1, *III*.

При сопоставлении величин $R_f$ полифенольных пятен ферментированного табака с теми, которые получены в результате окисления кофейной и хлорогеновой кислот (рис. 1, *I*, *II* и *III*), мы видим, что пятно *2* (рис. 1, *III*) идентично пятну *4* (рис. 1, *I*). Однако при получении двухмерных хроматограмм полифенолов ферментированного табака и продуктов энзиматического окисления кофейной кислоты (второй растворитель — *н*-бутанолуксусная кислота — вода (4 : 1 : 2,2)) мы установили, что исследуе-

мые пятна во втором растворителе имеют разные величины $R_f$. Отсюда следует, что получаемые при окислении полифенолоксидазой кофейной и хлорогеновой кислот (в условиях наших опытов) полифенольные продукты в ферментированном табаке не содержатся.

По тому же способу, что и в случае ферментированного табака, мы провели также опыты для обнаружения полифенолов в свежих табачных листьях. На рис. 1, *IV* показан вид полученной при этом хроматограммы. При сопоставлении последней с хроматограммой *III* (рис. 1) мы видим, что они идентичны. Это показывает, что извлекаемые эфиром полифенолы свежего табака не претерпевают изменений при его переработке.

Высший институт пищевой и вкусовой промышленности
г. Пловдив, Болгария

Поступило
27 III 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. И. Смирнов, Физиолого-биохимические основы обработки табачного сырья, 1954, стр. 191. [2] В. Джеймс, Дыхание растений, ИЛ, 1933, стр. 286. [3] А. Л. Курсанов, М. П. Запрометов, Биохимия, **17**, 230 (1952). [4] М. К. Михайлов, ДАН, **108**, 511 (1956); Изв. хим. инст. Болгарск. Акад. наук, **4**, 395 (1956). [5] В. К. Юношев, Табак, № 3, 33 (1957). [6] П. Г. Асмаев, Сортоведение и ферментация табака, М., 1956. стр. 102. [7] M. K. Mikhailov, C. R. Acad. Bulg. Sci., 9, № 2, 35 (1956). [8] E. A. H. Roberts, D. J. Wood, Biochem. J., **47**, 175 (1951). [9] E. A. H. Roberts, D. J. Wood, Nature, **167**, 608 (1956). [10] K. Herrmann, Naturwiss., **42**, 462 (1955). [11] C. Weurman, T. Swain, Nature, **172**, 678 (1953). [12] М. К. Михайлов, ДАН, **121**, № 2 (1958). [13] K. Neuberg, M. Kobel, Naturwiss., **23**, 800 (1935). [14] W. G. Frankenburg, цит. по R. F. Dawson, E. Wada, Tobacco USA, **144**—11, 18 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*БИОХИМИЯ*

А. Н. ПОНОМАРЕВА

# АКТИВНОСТЬ АДЕНОЗИНТРИФОСФАТАЗЫ ПШЕНИЦЫ ПРИ ПРОРАСТАНИИ

*(Представлено академиком А. И. Опариным 26 II 1958)*

В предыдущей работе ([1]) нами было установлено, что при прорастании семян пшеницы происходят определенные изменения в динамике фракций легкогидролизуемых фосфорных соединений и неорганического фосфата.

Естественно было предположить, что процессы развития и роста сопровождаются потреблением энергии терминальных макроэргических связей аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ), что и является причиной констатированных нами изменений в соотношении фосфорных фракций.

Для подтверждения высказанного предположения мы поставили опыты по изучению активности аденозинтрифосфатазы при прорастании семян пшеницы. Этот фермент осуществляет реализацию терминальных фосфатных связей АТФ, что особенно существенно при прорастании. Некоторые сведения об активности аденозинтрифосфатазы растений встречаются в работах ([2], [7]) и др.

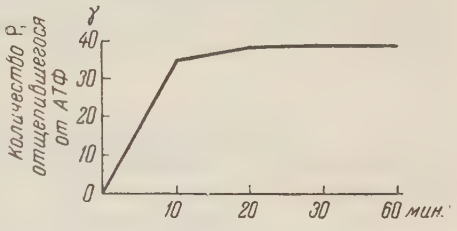



Рис. 1. Активность АТФ-азы при разных сроках инкубации

Первая серия опытов поставлена на прорастающих семенах пшеницы Мелянопус 69, яровая, в темноте, в чашках Петри на дистиллированной воде, при 20—22°.

Активность фермента определялась методом Поглазова ([4]) с некоторой модификацией. Результаты выражались в миллиграммах фосфора, отщепленного от АТФ за 10 мин. граммом свежей ткани.

Поглазов при исследовании аденозинтрифосфатазной активности у мимозы пользовался очень короткими периодами инкубации, не превышающими обычно 5 мин., Котельникова при исследовании апиразной активности у картофеля применяла 15-минутную инкубацию ([7]).

Предварительные опыты показали, что накопление неорганического фосфата за счет расщепления АТФ экстрактами органов прорастающей пшеницы достигает максимума в течение первых 10 мин. Дальнейшая инкубация лишь незначительно сказывается на динамике.

Результаты опыта представлены на рис. 1.

Определение активности фермента проводилось в экстрактах исходной зерновки и в проросших семенах с 2 по 10 день прорастания включительно. Начиная с 3 дня роста раздельно определялась АТФ-азная активность экстрактов из побегов, корешков и эндоспермов.

Для получения вытяжки материал (0,16 г) тщательно измельчался в ступке с кварцевым песком и 3 мл 0,5 *М* KCl. После получасовой экстракции в холодильнике, при периодическом перемешивании, суспензия растертого материала центрифугировалась, и центрифугат использовался для определения активности АТФ-азы.

Активность выражалась в миллиграммах фосфора, отщепившегося от Na-соли АТФ в течение 10 мин. при 37°. Фосфор определяли по Фиске — Зуббароу ([8]) на фотоколориметре ФЭК-М.

Реакционная смесь состояла из: 1) 0,3 мл раствора Na-соли АТФ, содержащей 1,7 мг в 1 мл; 2) 0,3 мл экстракта, разбавленного в 20 раз боратным буфером pH 5,5; 3) 0,4 мл воды.

На рис. 2 приведены результаты определения активности АТФ-азы в целом зерне, в побегах, корешках и эндоспермах прорастающих семян пшеницы*.

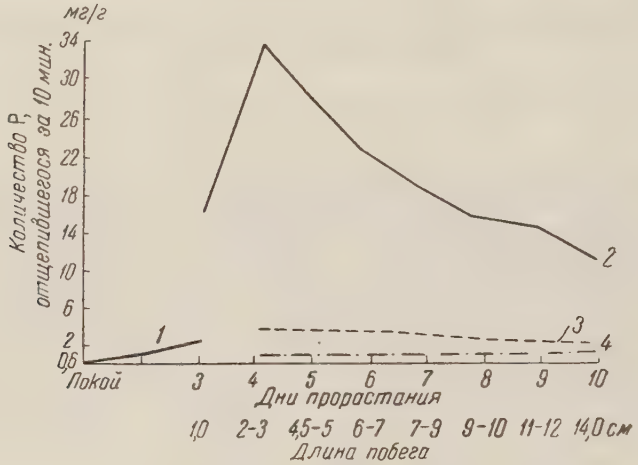



Рис. 2. Изменение активности АТФ-азы (на сырой вес ткани) при прорастании пшеницы в темноте. *1* — зерно, *2* — побег, *3* — корешок, *4* — эндосперм

Из представленных материалов следует, что в 3-дневных проросших семенах пшеницы гидролитическая активность АТФ-азы увеличивается в 4 раза по сравнению с покоящимися. Наибольшая активность фермента наблюдается в побегах и незначительная — в корешках и эндоспермах. Максимум активности АТФ-азы в побеге наблюдается на 4 день прорастания, затем активность фермента в побегах постепенно снижается и к 10 дню уменьшается более чем в 3 раза. В корешках, начиная с 3 дня, происходит постепенное уменьшение активности. В эндоспермах уровень активности АТФ-азы с 3 по 10 день включительно остается без каких-либо существенных изменений.

Мы предполагаем, что исследованная АТФ-аза при прорастании пшеницы в темноте является ферментом апиразного типа, т. е. катализирующим отщепление всего лабильного фосфора от Na-соли АТФ. Для этой цели в своих опытах мы пользовались препаратом Na-соли АТФ, который, по данным 7-минутного гидролиза, содержал 8% фосфора в 0,204 мг соли. Теоретически в этом количестве содержится 10,4% фосфора.

После 10-минутного инкубирования при 37° смеси, состоящей из экстракта побегов проросшей пшеницы, раствора Na-соли АТФ (в количестве 0,204 мг) и боратного буфера, мы обнаружили примерно такой же процент фосфора, какой получили при 7-минутном гидролизе HCl Na-соли АТФ.

Во второй серии мы изучили влияние света на активность АТФ-азы в побегах пшеницы, выраженной на дистиллированной воде без минерального питания. На рис. 3 (кривая *2*) приведены результаты этой серии опытов,

---

* На всех рисунках цифры являются средними из 10 опытов. Максимальное расхождение между опытами 12%.

из которых следует, что на свету в побегах наблюдается более интенсивная активность АТФ-азы, чем в темноте (ср. кривые *1* и *2*). С 3 по 7 день включительно на свету происходит постепенное увеличение активности с максимумом на 7 день. С 7 по 15 день активность заметно снижается, уменьшаясь к концу срока примерно в 3 раза.

Постепенное увеличение активности в побегах на свету может зависеть от идущего параллельно процесса фотосинтеза и связанного с ним усиления фосфорного обмена. Как показали наши исследования, образование АТФ-азы в побегах во время прорастания происходит как на свету, так и в темноте. Однако уровень активности АТФ-азы у этиолированных побегов ниже, чем у нормальных.

Высота побегов этиолированных и выращенных на свету растений с 3 по 8 день одинакова. Начиная с 8 дня, свет несколько тормозит рост, 15-дневные световые побеги по своей длине равны побегам 10-дневных этиолированных растений.

Для выяснения влияния минерального питания на АТФ-азу нами были проведены исследования экстрактов из побегов пшеницы, выращенных на питательной смеси на свету и в темноте. В качестве питательной смеси мы использовали раствор Кнопа.

Рис. 3. Активность АТФ-азы (на сырой вес) в побегах пшеницы, выращенных в темноте (*1*) и на свету (*2*) на дистиллированной воде без минерального питания и на свету (*3*) и в темноте (*4*) на смеси Кнопа

Представленные на рис 3 (кривая *3*) данные свидетельствуют о том, что в условиях фотосинтеза и минерального питания АТФ-аза в побегах наиболее активна на 6 день прорастания. К 8 дню активность резко понижается, и затем происходит медленное снижение к 15 дню роста.

На рис. 3 (кривая *4*) приводятся результаты исследования экстрактов из побегов, выращенных в темноте на кноповской смеси. Наибольшая гидролитическая активность АТФ-азы наблюдается на 5 день прорастания, затем происходит постепенное падение, причем активность ее становится ниже (примерно на 43%) к 3 дню роста.

На основании проведенных нами исследований можно сделать следующие выводы:

1. При прорастании семян пшеницы в отсутствие света и поступления извне питательных веществ активность АТФ-азы в экстрактах побегов значительно больше, чем в корешках и эндоспермах, причем наибольшая активность в побеге наблюдается на 4 день прорастания. К 10 дню включительно активность АТФ-азы уменьшается почти в 6 раз. В корешках и эндоспермах АТФ-азная активность проявляется весьма слабо. В корешках наблюдается постепенное уменьшение активности с 3 по 10 день роста включительно. В эндоспермах уровень активности АТФ-азы в течение 10-дневного роста не изменяется.

2. В первые дни прорастания на свету в побегах гидролитическая активность АТФ-азы возрастает и достигает максимума на 7 день; при этом ее активность примерно равна активности 4-дневного этиолированного побега. К 15 дню активность фермента заметно понижается (в 3 раза).

АТФ-аза в побегах, выращенных на свету, более активна, чем этиолированных.

3. На свету и с применением минерального питания АТФ-аза в побегах наиболее активна на 6 день, к 15 дню активность уменьшается в 3,5 раза. В побегах, выращенных на кноповской смеси в темноте, наблюдается увеличение активности АТФ-азы на 5 день. К 15 дню, так же как и в предыдущих вариантах опыта, активность АТФ-азы заметно понижается.

4. Во всех вариантах опыта нами установлена одна и та же закономерность, а именно — в побеге к 15 дню роста активность АТФ-азы понижается.

5. В темноте и при отсутствии минерального питания, по нашим предположениям, действует АТФ-аза апиразного характера.

Ростовский-на-Дону
государственный университет

Поступило
20 I 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Пономарева, ДАН, **114**, № 1 (1957). [2] M. A. Grillo, Arch. Sci. biol., **39**, № 3 (1955). [3] F. G. Teubner, E. Marre, A. E. Murneek, Nuovo Giorn. Bot. Ital., **61**, 1 (1954). [4] Б. Ф. Поглазов, ДАН, **109**, № 3 (1956). [5] H. Kalckar, J. Biol. Chem., **153**, 335 (1944). [6] P. S. Krischan, Arch. Biochem., **20**, 261 (1949). [7] А. В. Котельникова, Физиол. раст., **3**, в. 2 (1956). [8] Д. Л. Фердман, Биохимия фосфорных соединений, 1935.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*БИОХИМИЯ*

Член-корреспондент АН СССР С. Е. СЕВЕРИН и Н. К. НАГРАДОВА

# ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ДЕЙСТВИЯ ДЕГИДРАЗЫ ФОСФОГЛИЦЕРИНОВОГО АЛЬДЕГИДА

Среди факторов, определяющих скорость энзиматической реакции, важное место принадлежит воздействиям, направленным на угнетение или активацию фермента. Материал, накопившийся в литературе за последнее время, позволяет считать, что ингибиторами могут являться не только вещества нефизиологической природы (яды, различные синтетические соединения), но также и естественные продукты превращений. Действие последних представляет особый интерес, так как может служить одним из путей регуляции скоростей биохимических процессов. Так, например, обнаружено, что ряд анионов, нормально присутствующих в клетке, угнетает анаэробный гликолиз в гемолизатах эритроцитов голубя ([1]). Хорошо известно тормозящее действие неорганического фосфата на энзимы митохондрий ([2]) и, в частности, на сукциндегидразу ([3]) и цитохромоксидазу ([4]). Подробно изучено угнетение активности дегидразы глюкозо-6-фосфата под действием ряда солей ([5, 6]).

Наблюдая течение реакции гликолитической оксидоредукции, сопряженной с фосфорилированием в различных условиях, мы обнаружили, что активность дегидразы PGA* сильно зависит от природы буфера. Наиболее благоприятное действие на фермент оказывал глициновый буфер; в вероналовом и фосфатном буферном растворе было отмечено угнетение дегидразы, которое удавалось снять добавлением аминокислот и дипептидов. Воспроизведение реакции в бикарбонатном буфере, содержащем различные количества фосфата, позволило установить, что последний оказывает угнетающее влияние на дегидразу PGA. В настоящей работе мы более подробно изучили это явление.

Кристаллический препарат дегидразы PGA был выделен из мышц кролика и очищен по методу Байзенхерца и др. ([7]). Для использования в опыте кристаллы отделяли от маточного раствора $(NH_4)_2SO_4$ центрифугированием при 0° при 10 000 g растворяли в охлажденной бидистиллированной воде. Концентрацию белка определяли спектрофотометрически ([8]). Перед началом инкубации основной раствор фермента, содержавший около 1 мг белка в 1 мл, разводили бидистиллированной водой. В качестве источника субстрата реакции — фосфоглицеринового альдегида — была использована смесь фосфотриоз, полученная из фруктозодифосфата по методу Майергофа ([9]). Концентрацию фосфотриоз определяли по фосфору, отщепляющемуся после щелочного гидролиза ([10]). В опытах был использован коммерческий препарат DPN около 80% чистоты.

За ходом окисления фосфоглицеринового альдегида следили спектрофотометрически по нарастанию количества восстановленного DPN. Реакцию во всех случаях начинали добавлением фермента. Водородный показатель растворов до опыта, а также реакционной смеси в конце инкубации контролировали с помощью стеклянного электрода.

Для получения наиболее высоких величин активности дегидразы PGA обычно используют органические буферы (триэтаноламин — HCl ([8]), трис-оксиметиламинометан ([11])) или неорганические (пирофосфат, ортофосфат).

---

* Сокращения, принятые в статье: PGA — фосфоглицериновый альдегид. DPN — дифосфопиридин — нуклеотид.

содержащие версен или цистеин ([8], [12]). Эти соединения оказывают активирующее действие на дегидразу PGA. Мы в своей работе стремились выяснить причину угнетения активности дегидразы и условия, при которых утраченная активность может быть восстановлена. Поэтому мы применяли бикарбонатно-фосфатный буфер без добавления специальных активаторов. Все растворы готовились на бидистиллированной воде.

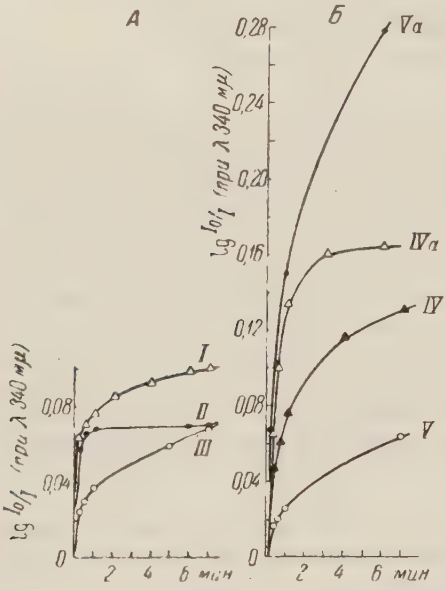



Рис. 1. Влияние фосфата на реакцию окисления фосфоглицеринового альдегида. Проба объемом 3 мл содержала: $NaHCO_3$ $5 \cdot 10^{-2}$ *M*, $KH_2PO_4$: *I* — $5 \cdot 10^{-3}$ *M*, *II* — $1 \cdot 10^{-3}$ *M*, *III* — $5 \cdot 10^{-2}$ *M*, *IV*, *IVa* — $5 \cdot 10^{-3}$ *M*, *V*, *Va* — $5 \cdot 10^{-2}$ *M*. Фосфотриозы 5,3 μ мол. на пробу, DPN 0,14 мг на пробу, дегидраза PGA 0,004 мг на пробу. Температура инкубации 21°. pH 8,6. В пробы *IVa* и *Va* добавлен гистидин в конечной концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ *M*

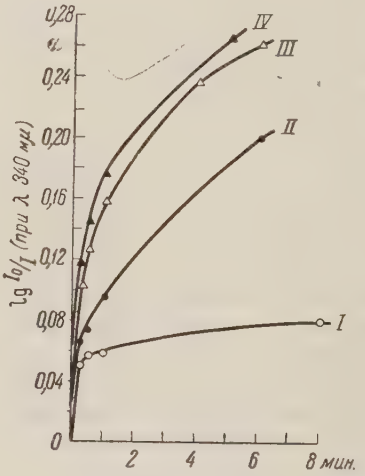



Рис. 2. Влияние цистеина, гистидина и карнозина на активность дегидразы PGA. Проба объемом 3 мл содержала: $NaHCO_3$ $5 \cdot 10^{-2}$ *M*, $KH_2PO_4$ $5 \cdot 10^{-2}$ *M*, фосфотриозы 6,0 μмол. на пробу, DPN 0,14 мг на пробу, дегидраза PGA 0,007 мг на пробу. *I* — без добавок, *II* — добавлен карнозин, *III* — добавлен гистидин, *IV* — добавлен цистеин. Все добавки в конечной концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ *M*. Температура инкубации 22°. pH 8,7

Как видно из рис. 1 *A*, течение реакции зависит от концентрации неорганического фосфата. Оптимальной оказывается величина $5 \cdot 10^{-3}$ *M* (*I*). Уменьшение этого количества в 5 раз приводит к установлению равновесия на более низком уровне вследствие недостатка фосфата (*II*). Совершенно иной является причина замедления реакции в присутствии избыточного количества фосфата ($5 \cdot 10^{-2}$ *M*). В этом случае (*III*) налицо частичная инактивация фермента, что особенно заметно на результатах первой минуты инкубации. Таким образом, в описанных условиях опыта ортофосфат в конечной концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ *M* оказывает угнетающее влияние на дегидразу PGA. Однако если в инкубируемую смесь добавить активатор (аминокислоту), то соотношения меняются. Теперь оптимальной оказывается концентрация фосфата $5 \cdot 10^{-2}$ *M* (рис. 1, *Va*), а в 10 раз меньшее его количество (*IVa*) недостаточно для достижения наивысшей скорости реакции.

Создается впечатление, что фосфат в большой концентрации связывает активные центры дегидразы, препятствуя осуществлению реакции. Чем больше фосфата, тем менее активен энзим. Добавление гистидина приводит к освобождению каких-то реактивных группировок, вследствие чего значительно увеличивается активность энзима (а значит, и необходимое

для обеспечения реакции количество неорганического фосфата). Активирующее действие аминокислоты, скорее всего, не относится полностью к снятию тормозящего влияния фосфата. Ее роль может заключаться в предохранении дегидразы от действия других ингибиторов. Но часть этого влияния, как видно из рис. 1, следует, по-видимому, отнести за счет взаимодействия фосфата, гистидина и активных центров дегидразы.

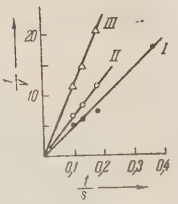



Рис. 3. Зависимость активности дегидразы PGA от концентрации $KH_2PO_4$ при различных количествах субстрата реакции. Проба объемом 3 мл содержала: $NaHCO_3$ $5 \cdot 10^{-2}$ $M$, $KH_2PO_4$: $I$ — $5 \cdot 10^{-3}$ $M$, $II$ — $25 \cdot 10^{-3}$ $M$, $III$ — $5 \cdot 10^{-2}$ $M$; DPN 0,2 мг на пробу, дегидраза PGA 0,008 мг на пробу. Время инкубации 15 сек. Температура инкубации 23°. pH 8,5

Наши опыты показали, что разные аминокислоты обладают неодинаковой способностью оказывать защитное действие, сохраняющее на высоком уровне активность дегидразы PGA. Например, глицин в концентрации $1 \cdot 10^{-4} M$ восстанавливает активность дегидразы лишь на 5%, в то время как такое же количество гистидина повышает уровень реакции более чем в три раза (рис. 2). Влияние этой аминокислоты представляет интерес, так как оно почти равно действию эквимолекулярного количества цистеина. Возможно, что наряду с —SH-группами определенную роль в активности дегидразы PGA играет и имидазольный остаток. Как видно из рис. 2, карнозин также оказывает некоторое влияние, но менее выраженное, чем гистидин.

Обнаружив торможение активности дегидразы PGA большими концентрациями фосфата, мы стремились определить, к какому типу относится это торможение. Если между субстратом реакции и фосфатом существует конкурентная зависимость, то активирующее влияние аминокислот можно было бы объяснить обеспечением в их присутствии более легкого, беспрепятственного взаимодействия фосфоглицеринового альдегида с белком. С целью выяснить этот вопрос мы провели инкубацию параллельно в трех буферах с различной концентрацией фосфата, измерив скорость реакции при добавлении возрастающих количеств фосфотриоз. Результаты опытов иллюстрируются рис. 3, на котором по оси ординат отложены обратные величины скоростей реакции, по оси абсцисс — обратные величины концентраций субстрата. Расположение кривых, соответствующих различным концентрациям фосфатного буфера, показывает, что между субстратом реакции и фосфатом существуют конкурентные отношения.

Чем меньше концентрация субстрата реакции, тем сильнее выражено торможение. Фосфоглицериновый альдегид, по-видимому, конкурирует с фосфатом за обладание определенными активными центрами на белке. Активирующая роль аминокислот может заключаться в защите этих центров от фосфата и в обеспечении более быстрого взаимодействия фермента с субстратом. В этом случае влияние аминокислот должно уменьшаться с повышением концентрации фосфоглицеринового альдегида. Как видно из рис. 4, это действительно имеет место. В буфере с концентрацией фосфата $5 \cdot 10^{-3}$ $M$ без добавления гистидина скорость реакции выше, чем в буфере, содержащем $5 \cdot 10^{-2}$ $M$ $KH_2PO_4$. Но эта разница сглаживается по мере возрастания количества фосфотриоз и при их избытке (23 μмол. на пробу) исчезает вовсе. Добавление гистидина к обоим буферам влияет на реакцию тем больше, чем ниже концентрация фосфотриоз.

Угнетающее влияние фосфата зависит от наличия соединений, конкурирующих за активные центры белка-фермента. Неспецифическое связывание фосфата дегидразой PGA показано ([11]). Оно настолько значительно, что приводит к смещению изоэлектрической точки белка в кислую сторону. При этом, по-видимому могут обратимо блокироваться отдельные группировки, ответственные за присоединение субстрата. В настоящее время большинство

авторов принимает, что фосфоглицериновый альдегид реагирует с дегидразой своей альдегидной группой, за чем следует ее окисление с образованием ацил-энзима. Однако вопрос о способе первичного присоединения субстрата к дегидразе не может считаться решенным.

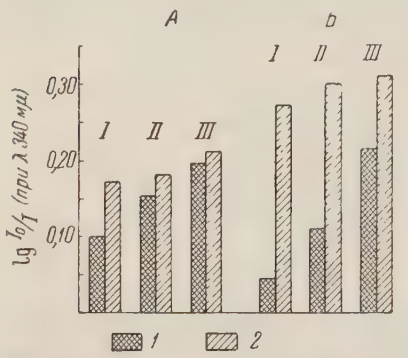



Рис. 4. Влияние гистидина на активность дегидразы PGA при разных концентрациях фосфотриоз. Проба объемом 3 мл содержала: $NaHCO_3$ $5 \cdot 10^{-2}$ *M*, $KH_2PO_4$ $5 \cdot 20^{-3}$ *M* (*A*) или $5 \cdot 10^{-2}$ *M* (Б); фосфотриозы: *I* — 5,7 μмол. на пробу, *II* — 11,5 μмол. на пробу, *III* — 23,0 μмол. на пробу. DPN 0,14 мг на пробу, дегидраза PGA 0,004 мг на пробу. Время инкубации 6 мин. Температура инкубации 20°. pH 8,3. *1* — без добавок, *2* — добавлен гистидин в конечной концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ *M*

Различное сродство фосфоглицеринового альдегида и глицеринового альдегида к дегидразе PGA указывает на значение фосфатного остатка для прочности связи с дегидразой. Некоторые авторы ([12], [13]) предполагают, что первичная связь между дегидразой и субстратом может осуществляться через фосфатную группу. Наблюдавшееся угнетение активности дегидразы высокими концентрациями арсената авторы склонны трактовать как следствие конкуренции между арсенатом и фосфатной группой фосфоглицеринового альдегида. Аналогичное явление может наблюдаться и в присутствии больших концентраций фосфата.

Каким бы ни был механизм угнетения активности дегидразы PGA фосфатом, сам факт этого угнетения, нам кажется, может считаться установленным. То, что мы имеет дело с влиянием ионов фосфата, а не примесей, содержащихся в нем, было проверено следующим образом. Препарат $KH_2PO_4$ был обработан 8-оксихинолином ([14]) для освобождения от следов тяжелых металлов и перекристаллизован. Влияние такого очищенного препарата не отличалось от влияния необработанного $KH_2PO_4$. Таким образом, действие цистеина (и гистидина) на активность дегидразы PGA нельзя целиком свести к связыванию тяжелых металлов.

Защитная роль аминокислот заключается, по-видимому, в освобождении сульфгидрильных (или каких-либо других) реактивных групп не только от загрязнений ионами тяжелых металлов, но и от других возможных ингибиторов. В качестве таковых могут выступать многие соли, взятые в большой концентрации ([15]). Изменение соотношений ионного состава и концентраций субстрата реакции и активатора может регулировать скорость энзиматического процесса.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Z. Dische, G. Ashwell, Biochem. et Biophys. Acta, **17**, 56 (1955) [2] F. E. Hunter, L. Ford, J. Biol. Chem., **216**, 357 (1955). [3] E. C. Slater, W. D. Bonner, Biochem. J., **52**, 185 (1952). [4] E. C. Slater, Biochem. J., **44**, 305 (1949). [5] H. Theorell, Biochem. Zs., **275**, 416 (1935). [6] L. Glaser, D. H. Brown, J. Biol Chem., **216**, 67 (1955). [7] G. Beisenherz H. J. Boltze et al., Zs. f. Naturforsch., Ser B, 8, 555 (1953). [8] O. J. Koeppe. P. D. Boyer, M. P. Stulberg, J. Biol. Chem., **219**, 569 (1956). [9] O. Meyerhof, Bull. Soc. Chim. Biol., 20, 1033 (1938). [10] Н. П. Мешкова, С. Е. Северин, Практикум по биохимии животных, М., 1950. [11] S. F. Velick, J. E. Hayes, J. Biol. Chem., **203**, 545 (1953). [12] H. L. Segal, P. D. Boyer, J. Biol. Chem., **204**, 265 (1953). [13] Th. Bücher, K. H. Garbade, Biochim. et Biophys. Acta, **8**, 220 (1952). [14] J. B. Chappell, S. V. Perry, Biochem. J., **55**, 586 (1953). [15] M. T. Goldsmith, J. Pediatr., **48**, 473 (1956)

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ*

О. М. МАРГУЛИС и Н. В. ГУЛЬКО

# К ВОПРОСУ О ДЕСТАБИЛИЗАЦИИ КУБИЧЕСКОЙ ФОРМЫ ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ

*(Представлено академиком Н. В. Белсвым 22 III 1958)*

Двуокись циркония обладает очень высокой температурой плавления (2700°), однако изготовлять из нее огнеупорные изделия не удается, так как они разрушаются при обжиге.

Природная двуокись циркония — бадделеит — кристаллизуется в моноклинной системе, имеет искаженную кубо-тетраэдрическую координацию с параметрами решетки:[1] $a = 5{,}21$, $b = 5{,}26$, $c = 5{,}37$ А ([1]). Показатели светопреломления моноклинной$_2$ $ZrO_2$ $N_g = 2{,}20$, $N_m = 2{,}19$, $N_p = 2{,}13$ ([2]). При нагревании $ZrO_2$ претерпевает полиморфное превращение из моноклинной модификации в тетрагональную, по литературным данным ([3], [4]), около 1000°. Новейшие данные указывают на то, что этот переход происходит в температурном интервале 950—1150° ([5]).

Полиморфное превращение является обратимым и сопровождается значительными изменениями объема, что и приводит к разрушению изделия при их обжиге.

По литературным данным ([6]), при определенных условиях термической обработки может быть получена и тригональная модификация $ZrO_2$, условия существования которой еще не установлены вполне точно.

Для возможности изготовления огнеупорных изделий из двуокиси циркония ее необходимо стабилизировать в кубической модификации путем введения добавок, кристаллизующихся в кубической системе и имеющих больший процент гетерополярных связей, чем сама двуокись циркония ([5]). Для стабилизации двуокиси циркония в кубической модификации был опробован ряд добавок, однако по последним работам, наилучшими следует считать добавки CaO и MgO ([5], [7]).

До последнего времени считалось, что стабилизация двуокиси циркония в кубической модификации является стойкой при всех температурах. Однако работами Дьюза, Оделля и Брауна ([8]) и Дитцеля и Тобера ([5]), проведенными в помощью высокотемпературного рентгенанализа, установлено, что двуокись циркония, стабилизированная окисью магния в кубической форме, дестабилизируется при длительном нагреве в интервале температур 1100—1400°, а по данным Келера и Андреевой ([9]), полученным с помощью дилатометрического метода,— дестабилизируется также двуокись циркония, стабилизированная в кубической форме путем введения добавки CaO.

При проведении настоящего исследования была изготовлена двуокись циркония, стабилизированная введением от 10 до 30 мол.% CaO и от 14 до 35 мол.% MgO. Стабилизация двуокиси циркония производилась как при плавлении с указанными добавками в дуговой печи, так и при керамическом спекании тонкомолотых смесей в горне с нефтяным отоплением при 1750° с выдержкой при конечной температуре в течение 6 час.

Как показали петрографические и рентгенографические исследования*, двуокись циркония с введением добавок CaO и MgO в указанных ко-

* Рентгенографические исследования выполнены Б. Я. Сухаревским.

Таблица 1

Фазовый состав образцов стабилизированной $ZrO_2$ после отжига при 1200° в течение 50 час. (по данным микроскопического исследования)

| Способ изготовления исходного материала | Содержание CaO, мол. % | | | | Содержание MgO, мол. % | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 10 | 16 | 20 | 28 | 14 | 20 | 25 | 35 |
| Плавление | Изотропые зерна $ZrO_2$ (*N* 2,17) с анизотропными участками | Изотропные зерна $ZrO_2$ (*N* 2,15) с отдельными анизотропными участками | Изотропные зерна $ZrO_2$ (*N* 2,15) с отдельными анизотропными участками | Изотропные зерна $ZrO_2$ (*N* 2,12±±0,01), изредка встречаются анизотропные участки | Полупрозрачные зерна $ZrO_2$, обладающие агрегатным угасанием (*N* 2,17) | Полупрозрачные зерна $ZrO_2$, обладающие агрегатным угасанием (*N* 2,16) | Полупрозрачные зерна $ZrO_2$, обладающие агрегатным угасанием (*N* 2,16) | Полупрозрачные зерна $ZrO_2$, в большинстве случаев изотропны, но иногда обладают агрегатным угасанием (*N* 2,16) |
| Керамическое спекание при плавлении | То же, что и | — | Изотропные зерна $ZrO_2$ с редко встречающимися анизотропными участками | То же, что и при плавлении | Полупрозрачные и прозрачные зерна $ZrO_2$, обладающие агрегатной поляризацией (*N* 2,17) | — | То же, что и при плавлении | То же, что и при плавлении |

личествах была представлена кубической формой как после плавления, так и после спекания.

Из подготовленных таким образом материалов были изготовлены образцы в форме кубов с ребром 30 мм и цилиндров высотой и диаметрами 20, 25 и 36 мм. Для изготовления образцов полученная в кубической форме двуокись циркония подвергалась дроблению и измельчению до величины зерна $< 2\,\mu$. Полученные тонкодисперсные порошки увлажнялись водой (5—6%) с добавкой 1% сахарозы и прессовались под давлением 600 кГ/см². Образцы обжигались при 1750° с выдержкой при этой температуре 6 час.

Проверка фазового состава обожженных образцов, произведенная микроскопическим методом, показала, что они представлены кубической модификацией двуокиси циркония во всех случаях за исключением составов с 10 мол. % CaO и 14 мол. % MgO, где в количестве $<$ 1% обнаружена моноклинная модификация $ZrO_2$ Рентгенографическим анализом установлено наличие во всех образцах только кубической модификации $ZrO_2$; возможно, что моноклинная модификация не зафиксирована благодаря ее малому количеству.

В связи с тем что дестабилизация кубической формы двуокиси циркония, по приведенным выше литературным данным, протекает крайне медленно, и в определенном температурном интервале нами был проведен отжиг ранее обожженных при 1750° образцов при 1200° с выдержкой при этой температуре в течение 50 час.

Результаты петрографического и рентгенографического исследований отожженных при 1200° образцов приведены в табл. 1 и 2.

Из приведенных данных видно, что степень распада твердых растворов CaO — $ZrO_2$ и MgO — — $ZrO_2$ зависит от состава

Таблица 2

Фазовый состав плавленных стабилизированных образцов после отжига при 1200° в течение 50 час. (по данным рентгенанализа)

| Добавка | Количество добавки, мол. % | Фазовый состав образца | $a$ кубич. $ZrO_2$, Å | Четкость линий | Фон |
|---|---|---|---|---|---|
| CaO | 10 | Кубич. модификация, моноклин. модификация (<25%) | 5,10 | Размытые | Очень большой |
| | 16 | | 5,11 | Слегка размытые | Средний |
| | 20 | | 5,13 | Четкие | Незначительный |
| | 28 | | 5,14 | Очень четкие | » |
| MgO | 14 | Кубич. модификация, моноклин. модификация (25—50%) | 5,08 | Размытые | Очень большой |
| | 20 | | 5,07 | Размытые | » » |
| | 25 | | 5,07 | Несколько менее размытые | Большой |
| | 35 | | 5,06 | То же | Значительный |

Примечание. Количество модификаций $ZrO_2$ устанавливалось путем сравнения исследуемых образцов с приготовленными ранее эталонами.

добавки и концентрации твердого раствора. Условия предварительной термической сбработки материалов (плавление или спекание) почти не отражаются на процессе дестабилизации.

Так, для твердых растворов CaO — $ZrO_2$ частичная дестабилизация наблюдается для всей серии образцов, причем количество моноклинной модификации уменьшается по мере возрастания концентрации твердого раствора от 10 до 28 мол. % CaO. Для твердых растворов MgO — $ZrO_2$ наблюдается такая же закономерность, как и в серии образцов, содержащих CaO. Однако как микроскопическим, так и рентгенографическим методом фиксируется значительно большее количество моноклинной модификации $ZrO_2$, чем в соответственных образцах твердых растворов CaO — $ZrO_2$. Характер распада твердых растворов MgO — $ZrO_2$ иной, чем для твердых растворов CaO — $ZrO_2$. В последнем случае появление моноклинной модификации $ZrO_2$ наблюдается под микроскопом в виде анизотропных участков с незначительным двупреломлением в монокристаллах кубической $ZrO_2$. Разграничить эти две фазы без анализатора нельзя: показатель светопреломления изотропной части кристаллов весьма близок к среднему показателю светопреломления анизотропных участков, и четкой границы между изотропными и анизотропными участками нет.

В магнезиальных твердых растворах при их дестабилизации зерна ранее изотропной $ZrO_2$ приобретают агрегатную поляризацию и становятся полупрозрачными, благодаря большому количеству мельчайших выделений, очевидно, свободной MgO. Аналогичное явление наблюдается при избыточном (свыше 25 мол. %) содержании Mg в образцах, полученных плавлением.

Однако следует отметить, что ни в одном из образцов исследованных серий твердых растворов не наблюдалось при данных условиях эксперимента полной дестабилизации: образующаяся моноклинная форма $ZrO_2$ не выделяется в виде обособленной фазы с характерными для нее оптическими константами, а, по-видимому, тесно связана с кристаллической решеткой кубической $ZrO_2$.

Наличие фона и нечеткость линий на рентгенограммах дестабилизированных образцов также указывает на значительные искажения в строении кристаллической решетки кубической $ZrO_2$.

В результате проведенного исследования с помощью петрографического и рентгенографического методов подтверждены данные о распаде твердых

растворов $MgO—ZrO_2$, установленные ранее при применении метода высокотемпературного рентгенанализа ([5,8]). Подтвержден также распад твердых растворов $CaO — ZrO_2$, установленный впервые дилатометрическим методом Келером и Андреевой ([9]).

Наблюдаемое различие в количестве образовавшейся моноклинической модификации $ZrO_2$ при распаде твердых растворов $CaO — ZrO_2$ и $MgO — ZrO_2$, а также в характере распада этих двух твердых растворов, возможно обусловлено теми же причинами, которые определяют различный механизм образования твердых растворов CaO и MgO в $ZrO_2$.

Так, по данным Келера и Годиной ([10,11]), образование твердых растворов в системе $CaO — ZrO_2$ идет через цирконат $CaZrO_3$, а в системе $MgO — ZrO_2$ путем непосредственного образования ограниченного твердого раствора MgO в $ZrO_2$. По теории, предложенной Дитцелем и Тобером ([5]), возможность образования соединений в бинарных системах и их стабильность определяются различиями в величинах силовых полей двух окислов. По данным этих авторов, нижний предел возможности образования соединения отвечает величине, немного превышающей 0,3, и по мере роста этой величины склонность к образованию соединений увеличивается.

Для систем $CaO — ZrO_2$ и $MgO — ZrO_2$ указанные величины равняются соответственно 0,62 и 0,33, что определяет значительно бóльшую склонность к образованию соединений двуокиси циркония с CaO, чем с MgO.

По данным тех же авторов ([5]), бóльшая стойкость твердых растворов в системе $CaO — ZrO_2$ по сравнению с системой $MgO — ZrO_2$ может быть также объяснена более высоким процентом гетерополярных связей у CaO (79%) по сравнению с MgO (73%). По данным Поваренных ([12]), проценты гетерополярности для CaO и MgO могут быть приняты соответственно 90 и 78%.

Приведенные выше соображения согласуются с полученными в настоящей работе данными о большей стабильности твердых растворов в системе $CaO — ZrO_2$ по сравнению с системой $MgO — ZrO_2$.

Проведенные исследования указывают на сложный механизм распада твердых растворов и на целесообразность его дальнейшего изучения.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт огнеупоров
г. Харьков

Поступило
1 III 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. Ф. Ормонт, Структура неорганических веществ, М.— Л., 1950. [2] Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, Н. А. Торопов, Физико-химические системы силикатной технологии, М., 1954. [3] С. Г. Тресвятский, А. М. Черепанов, Высокотемпературные материалы и изделия из окислов, М., 1957. [4] Г. В. Куколев, Химия кремния и физическая химия силикатов, М., 1954. [5] A. Dietzel, N. Tober, Ber. deutsch. Keram. Gesellsch., **30**, № 3, 47 (1953); **30**, № 4, 71 (1953). [6] J. E. Campbell, High-Temperature Technology. N.-Y.— London, 1956. [7] T. Jamauchi, S. Sōmia, J. Ceram. Soc. Japan, **64**, 73 (1956). Trans. Brit. Ceram. Soc., **9**, 274 A (1956). [8] P. Duwez, F. Odell, F. H. Brown, Am. Ceram. Soc., **35**, № 5, 107 (1952). [9] Э. К. Келер, А. Б. Андреева, Огнеупоры, **2**, 65 (1957). [10] Э. К. Келер, Н. Д. Година, ДАН, **103**, № 2, 247 (1955). [11] Э. К. Келер, Н. Д. Година, Огнеупоры, **9**, 416 (1953). [12] А. С. Поваренных, Зап. Всесоюзн. минерал. общ., **34**, 4 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*ГЕОЛОГИЯ*

Л. М. ЛЕВИНА

# О ДОГДОВСКОМ КОМПЛЕКСЕ РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ

*(Представлено академиком Н. М. Страховым 31 III 1958)*

Широкое развитие в пределах Русской платформы древних неметаморфизованных осадочных образований является в настоящее время установленным фактом.

Детальное изучение многочисленными исследователями ([1–6], [8]) отдельных разрезов этих отложений позволяет произвести сопоставление их от Подолии до Урала, основанное на положении Б. М. Келлера о том, что один и тот же стратиграфический порядок залегания свит, одинаковых по своему петрографическому составу и имеющих характерные особенности строения, хотя бы в удаленных друг от друга районах, дает все основания считать эти свиты одновозрастными образованиями ([2]).

Древние осадочные образования Белоруссии, залегающие между кристаллическим основанием и гдовскими слоями нижнего кембрия, названные Г. Х. Дикенштейном «догдовским комплексом», расчленены нами на три свиты — городокскую, оршанскую и пинскую, детально описанные ранее ([5]).

Городокская свита — полевошпатово-кварцевая, сложена розовыми и красно-фиолетовыми мелко-, средне- и разнозернистыми песчаниками, внизу с пачками глин. Вскрытая мощность 159 м.

Оршанская свита — кварцевая, сложена средне- и мелкозернистыми крепкими до сливных и рыхлыми песчаниками с каолиновым кварцевым регенерационным цементом и характерными железистыми каемками вокруг зерен. Мощность 125—320 м.

Пинская свита — полевошпатово-кварцевая, представлена пестрыми — красноватыми и зелено-серыми — мелкозернистыми песчаниками и алевролитами с глинистым и доломитовым цементом. Содержит включения галек, глин, кварца и кварцита.

В Восточной Волыни и на Подолии древние осадочные отложения залегают, как и в Белоруссии, между кристаллическими породами и гдовскими слоями нижнего кембрия. Представлены они в Восточной Волыни свитой кварцево-полевошпатовых песчаников с обломками овручских кварцитов (мощность 625 м), а на Подолии грубозернистыми аркозовыми песчаниками с прослоями глинистых сланцев — ольчедаевский, ломозовский и ираклиевский горизонты.

Г. Х. Дикенштейн сопоставляет эти отложения, по положению в разрезе и литологическому сходству, с верхами догдовского комплекса — пинской свитой Белоруссии.

В бассейне р. Горынь, по данным О. В. Крашенинниковой ([4]), древние осадочные образования — рифейские — представлены (снизу вверх) ташковской, горбашевской, изяславской и ушицкой свитами.

Ташковская свита залегает на кристаллических породах. Сложена розовыми, серыми и красноватыми мелко- и тонкозернистыми кварцевыми рыхлыми песчаниками с прослойками алевролитов.

Горбашевская свита представлена пестрыми — бурыми, серыми, розовыми — средне- и крупнозернистыми плохо отсортированными полево-

шпатово-кварцевыми песчаниками с прослоями алевролитов и аргиллитов и галькой кварца, гранита и овручских кварцитов.

Изяславская свита сложена метаморфизованными эффузивно-осадочными образованиями.

Ушинская свита сложена аргиллитовыми глинами и песчаниками. Выше залегают отложения нижнего кембрия.

Литологически и по положению в разрезе ташковская и горбашевская свиты хорошо сопоставляются с оршанской и пинской свитами Белоруссии.

Вышележащие эффузивно-осадочные отложения изяславской свиты являются либо наиболее молодыми образованиями догдовского комплекса,

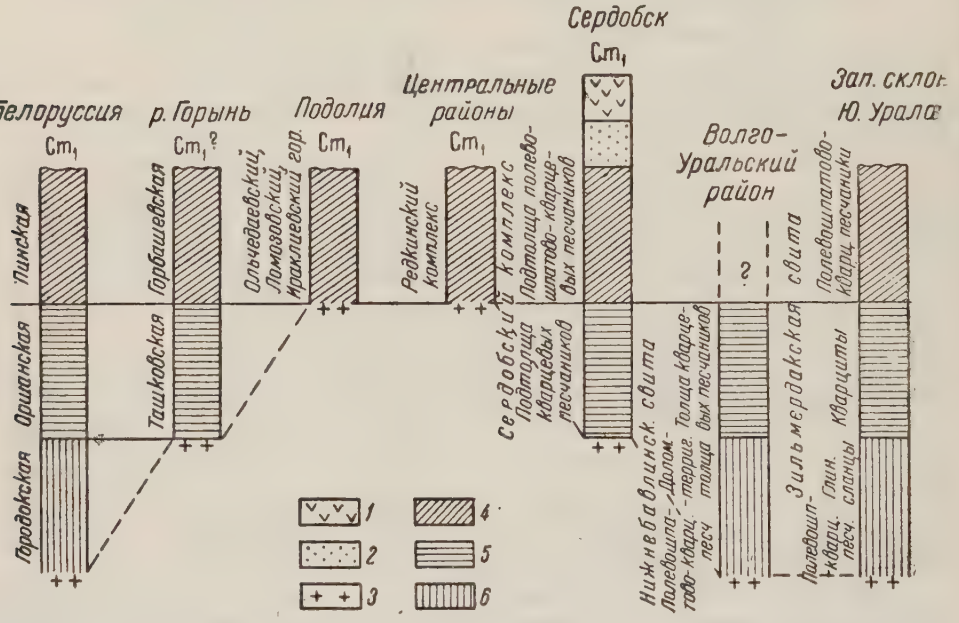



Рис. 1. Сопоставление разрезов догдовского комплекса. *1* — толща доломитов, аргиллитов и песчаников, *2* — толща глауконитовых песчаников, *3* — кристаллические породы, *4* — пинская свита и ее аналоги, *5* — оршанская свита и ее аналоги, *6* — городокская свита и ее аналоги

отсутствующими в Белоруссии, либо синхроничны туфогенным песчаникам района Старобина, возраст которых датируется как гдовский.

В центральных областях Русской платформы наиболее древними осадочными образованиями, залегающими между палеонтологически охарактеризованным нижним кембрием и кристаллическими породами фундамента, являются отложения редкинского комплекса. По данным А. В. Копелиовича ([3]), эта толща сложена полевошпатово-кварцевыми песчаниками с глинисто-доломитовым цементом и глинами с примесью полевошпатово-кварцевого алевритового материала.

Отложения эти прослеживаются в Поваровской, Боенской, Серпуховской и Калужской скважинах и характер их хорошо выдерживается.

Эта толща по минералогическому составу и положению в разрезе сопоставляется нами с пинской свитой Белоруссии, горбашевской свитой р. Горынь и аналогами ее на Подолии и в Восточной Волыни.

Мощная, до 1000 м, толща древних осадочных образований развита и в Рязано-Саратовском прогибе.

Это сердобская серия, которая, по данным И. Е. Постниковой ([4]), расчленяется на три толщи: толщу нижних красноцветных песчаников (В. С. Соколов называет ее каверинской ([7])), толщу глауконитовых песча-

ников и толщу доломитов, аргиллитов и песчаников (пачелмская по В. С. Соколову (7)).

В нижней толще красноцветных песчаников, залегающей на кристаллических породах докембрия, И. Е. Постникова выделяет две подтолщи.

Нижняя подтолща кварцевых песчаников сложена красно-бурыми, розовыми или пятнистыми грубо-, средне- и мелкозернистыми крепкими доспливных и рыхлыми песчаниками с кварцевым регенерационным цементом и железистыми каемками вокруг зерен.

Верхняя подтолща кварцево-полевошпатовых песчаников представлена пестрыми — красно-бурыми, фиолетовыми, оранжевыми и пятнистыми разнозернистыми песчаниками, гравелитами, конгломератами и реже аргиллитами.

Как видно из приведенной характеристики, нижняя толща красноцветных песчаников не только в общих чертах, но и в деталях сходна с оршанской и пинской свитами Белоруссии.

Несколько более грубый материал сердобского разреза свидетельствует о более близком положении этого района к области сноса.

Две вышележащие толщи представляют собой, по всей вероятности, верхние члены догдовского комплекса, отсутствующие на западе в менее погруженных участках платформы.

Отложения сердобского комплекса И. Е. Постникова (6), В. С. Соколов и Ю. К. Дзевановский (7), Б. М. Келлер (2) и др. сопоставляют с нижней бавлинской свитой Волго-Уральской области.

З. П. Иванова и К. Р. Тимергазин считают «нижнебавлинский цикл» аналогом валдайского комплекса Прибалтики.

Наиболеее полный разрез бавлинской свиты, по данным Л. Ф. Солонцова (8), вскрыт в скважине Исергапово. Представлена она внизу пачкой (28 м) красноцветных полевошпатово-кварцевых песчаников (залегает на кристаллических породах фундамента), выше — пачкой красноцветных доломитово-терригенных пород (82 м), толщей (286 м) красноцветных чисто кварцевых песчаников и выше двумя пачками сероцветных пород — пачкой переслаивания аргиллитов, полевошпатово-кварцевых песчаников и алевролитов и пачкой аркозовых песчаников (61 м).

Л. Ф. Солонцов относит нижние три пачки к нижнебавлинской, а верхние две — к верхнебавлинской свитам.

Сопоставление указанных трех пачек с разрезом Сердобска показывает, что толща чисто кварцевых песчаников есть аналог нижней кварцевой подтолщи Сердобска, которую мы параллелизуем с оршанской свитой Белоруссии. Тогда нижнележащую толщу полевошпатово-кварцевых песчаников, отсутствующую в Сердобске, можно параллелизовать с городокской свитой Белоруссии.

Верхней аркозовой толщи, повсеместно развитой от Подолии и Волыни до Сердобска, здесь нет, если правильно отнесение двух верхних полевошпатово-кварцевых толщ к верхнебавлинской свите.

Аналогом сердобской свиты на западном склоне Ю. Урала является, по И. Е. Постниковой, зильмердакская свита каратауссной серии.

Сложена эта свита, по данным М. И. Гарань (1), четырьмя пачками: 1-я (нижняя) — грубо- и среднезернистые, местами конгломератовидные аркозовые песчаники и конгломераты (200—250 м); 2-я — глинистые и песчанистые сланцы (250—300 м); 3-я — кварциты и кварцитовидные песчаники (300—350 м); 4-я — полевошпатово-кварцевые песчаники с прослоями глинистых сланцев (300—350 м).

3-я пачка кварцитов есть несомненно аналог кварцевой толщи Сердобска и 286-метровой толщи скважины Исергапово. 1-ю и 2-ю пачки мы параллелизуем с нижней толщей скважины Исергапово, т. е. с городокской свитой Белоруссии, а верхнюю — с пинской свитой, развитой повсеместно.

Проведенное сопоставление показывает, что отложения догдовского комплекса развиты от западных районов Украины до западного склона Урала

и на всем этом протяжении удается проследить отдельные свиты, сохраняющие свои минералогические особенности и лишь несколько изменяющиеся гранулометрически в зависимости от близости или удаленности от области сноса.

Поскольку возраст каратаусских отложений Урала всеми исследователями признается рифейским, возраст их аналогов на Русской платформе должен, по-видимому, датироваться, на что указывал в свое время Н. С. Шатский ([9], [10]), как рифейский.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологоразведочный нефтяной институт

Поступило
31 III 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. И. Гарань, Возраст и условия образования древних свит западного склона Южного Урала, 1946. [2] Б. М. Келлер, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в. 9 (1952). [3] А. В. Копелиович, Сборн. Вопросы геологии и геохимии нефти и газа, 1953, стр. 38. [4] С. В. Крашенинникова, Древние свиты западного склона Украинского кристаллического щита, Киев, 1956. [5] Л. М. Левина, ДАН, **114**, № 5 (1957). [6] И. Е. Постникова, Сборн. Вопросы геологии и геохимии нефти и газа, 1953, стр. 117. [7] Б. С. Соколов, Ю. К. Дзевановский, Сов. геол., сборн., 55 (1957). [8] Л. Ф. Солонцов, ДАН, **95**, № 6 (1954). [9] Н. С. Шатский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1 (1952). [10] Н. С. Шатский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1952).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*ГЕОЛОГИЯ*

Н. В. ЛОГВИНЕНКО, Г. В. КАРПОВА, К. Г. ШАНДЫБА и Д. П. ШАПОШНИКОВ

# О ТИПАХ ТЕРРИГЕННОГО ФЛИША В ТАВРИЧЕСКОЙ ФОРМАЦИИ КРЫМА

*(Представлено академиком Н. М. Страховым 31 III 1958)*

Отложения таврической формации* характеризуются наличием ритмичности флишевого типа, особенностью которой является двучленный характер ритмов ([1], [2]). I элемент ритма представлен зернистыми породами: гравелитами, песчаниками с различной величиной обломочных зерен, алевролитами. II элемент ритма, представленный в классических флишевых формациях (Кавказ, Альпы) карбонатными породами, отсутствует в таврической формации. III элемент ритма представлен бескарбонатными аргиллитами. К III элементу ритма приурочены карбонатные конкреции и конкреционные прослои, которые не выдержаны по простиранию, встречаются далеко не всегда и не представляют собой самостоятельного элемента ритма (залегают в «рубашке» из аргиллита III элемента ритма). Среди двучленных ритмов наблюдаются несколько типов. Полный ритм состоит из следующих элементов: гравелит, песчаник, алевролит, аргиллит (Ia + Ib + Ic + + III), причем в аргиллите может присутствовать или отсутствовать конкреционный прослой или отдельные конкреции. Подобный тип ритма встречается очень редко, обычно ритмы построены проще — элементы ритма состоят из меньшего набора пород: песчаник, алевролит, аргиллит (Ib + + Ic + III), песчаник, аргиллит (Ib + III) и алевролит, аргиллит (Ic + III). Последний тип ритма является самым распространенным. Мощность ритмов обычно небольшая, колеблется от 10—15 до 20—30 см, реже встречаются менее мощные ритмы (менее 10 см) и более мощные (70—100 см). Ритмы с мощностью 200—250 см являются исключением.

В зависимости от типа ритмов, от мощности и характера различных элементов ритма в таврической формации можно выделить четыре типа терригенного флиша, среди которых в двух случаях можно выделить и подтипы (рис. 1).

1-й тип флиша получил название нормального флиша. Это тип флиша, где первым элементом ритма является чаще всего алевролит (грубый), реже песчаник с алевролитом или без последнего, либо ритм начинается гравелитом (чаще песчаником с присыпкой гравия на нижней поверхности. II (III — по общей классификации) элементом ритма является аргиллит с конкрециями и конкреционными прослоями или без них. Песчаники и алевролиты I элемента ритма имеют слоистость (чаще диагональную, реже нормальную и горизонтальную) и различные гиероглифы. Нормальный флиш встречается почти во всех разрезах таврической формации, но наиболее широко развит в нижней, древней ее части. Примерами его могут служить обнажения в русле р. Бодрак в 4 км выше с. Трудолюбовки или в средней части оврага, впадающего слева в р. Алачук, около 3 км к северо-востоку от с. Рыбачьего.

---

* Возраст Таврической формации Крыма — верхний триас — нижняя юра ([3], [1]). В отношении объема формации авторы следуют А. С. Моисееву ([4]).

Как разновидность нормального флиша, можно выделить нормальный флиш с мощными (1,0—1,8 м) средне- и крупнозернистыми кварцитовидными песчаниками. Несмотря на то что прослои таких песчаников довольно редки (1—2 или 3—4 на сотню метров разреза), этот подтип нормального флиша

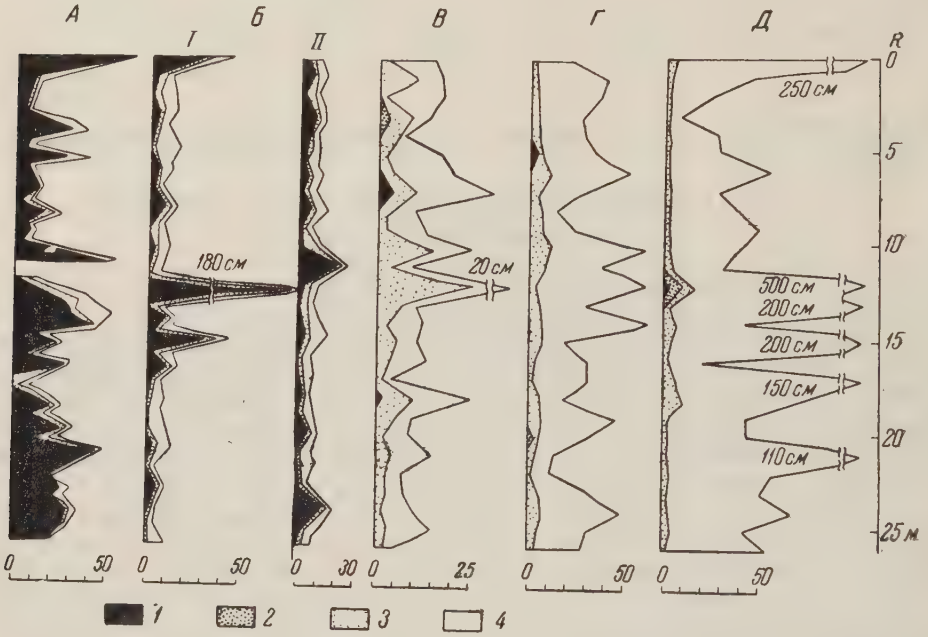



Рис. 1. Типы терригенного флиша в Таврической формации. *А* — песчаниковый флиш, *Б* — нормальный флиш, *В* — алевролито-аргиллитовый флиш, *Г* — аргиллитовый флиш, *Д* — аргиллитовая, флишоидная толща. *1* — песчаник, *2* — алевролит грубый, *3* — алевролит, *4* — аргиллит

легко устанавливается в разрезе, так как сообщает таврической формации специфический облик и нарушает привычную ритмичность. Такой флиш развит, например, в 5 км восточнее с. Рыбачьего, у берега моря.

2-й тип флиша — песчаный (или песчаниковый) характеризуется интенсивным развитием I элемента ритма, сложенного песчаником, иногда с тонким прослоем гравелита или присыпкой гравия. Мощность песчаника колеблется от 10 до 80 см. Алевролит, как правило, небольшой мощности или выпадает из разреза совсем. Что касается аргиллита, то мощность его также непостоянна, а иногда, при наличии алевролита, мощность аргиллита еле достигает нескольких сантиметров.

Для этого типа флиша характерны крупные гиероглифы, главным образом, механоглифы и очень редкое присутствие карбонатных конкреций. Конкреционные стяжения приурочены к песчаникам и сложены сульфидами железа. Наиболее типичные обнажения подобного флиша описаны между сс. Морским и Приветным, против одиночной Генуэзской башни.

3-й тип флиша назван алевролито-аргиллитовым. I элемент его сложен алевролитом (с различной крупностью зерна), очень редко тонкозернистым песчаником. II (см. выше) элемент, как всегда, аргиллит. Обычным для II элемента ритма является присутствие конкреций или конкреционных прослоев, причем на конкрециях или самостоятельно в аргиллитах иногда наблюдается текстура cone-in-cone.

Алевролиты I элемента ожелезнены, несут на нижней поверхности различные гиероглифы, чаще биоглифы, и иногда содержат ходы червей. Примером подобного флиша может явиться разрез, описанный в верховье р. Бодрак, у даек изверженных пород, в 6—7 км выше с. Трудолюбовки.

Разновидностью алевролито-аргиллитового флиша является алевролито-аргиллитовый флиш с массовым развитием фукоидов, названный фукоидным, или червяковым, флишем. Отличается он от основного типа массовым развитием ходов илоедов, иногда полностью разрушающих слоистость, и очень редким содержанием ожелезненных алевролитов, карбонатных конкреций и конкреционных прослоев.

Фукоидный флиш встречается среди аргиллито-алевролитового флиша пачками в несколько метров, а иногда и в несколько десятков метров. Фукоидный флиш обнаружен в Алуштинском районе юго-западнее и юго-восточнее с. Нижней Кутузовки.

4-й тип — аргиллитовый флиш — характеризуется практическим отсутствием песчаников (встречаются единичные маломощные слои на пачку в 50—70 м), очень незначительным развитием алевролитов (слои в 2—5 см мощностью) и большой мощностью аргиллита — II (III — см. выше) члена ритма (30—50 см и больше).

Конкреции и конкреционные прослои в аргиллитах являются частым явлением, алевролиты же несут следы ползания червей и мелкие биоглифы.

Обычно аргиллитовый флиш распространен в местах перехода флиша в флишоидные отложения, но встречаются небольшие пачки аргиллитового флиша и среди алевролито-аргиллитового флиша.

Примерами аргиллитового флиша могут служить разрезы, описанные у подножья Демерджи и по р. Бодрак в 2,5—3 км выше с. Трудолюбовки.

Кроме четырех типов флиша, в таврической формации встречаются своеобразные флишоидные отложения, представленные аргиллитовыми породами с крупными караваеобразными карбонатными конкрециями и линзовидными конкреционными прослоями с очень редкими маломощными (сантиметровыми) слоями песчаников и алевролитов или без них, где ритмичность нарушается. Аргиллиты характеризуются щеповидной, иногда скорлуповатой отдельностью и несут крупные отдельные конкреции, мелкие конкреции в виде цепочек или конкреционные прослои, протягивающиеся на несколько метров по простиранию. Конкреции располагаются по напластованию и при отсутствии алевролитов являются единственным указанием поверхности напластования.

Примерами флишоидных отложений могут служить разрезы между г. Алуштой и с. Изобильным в котловине, расположенной западнее с. Нижняя Кутузовка или в средней части долины р. Алачук, северо-восточнее Рыбачьего.

Обычно книзу и кверху аргиллитовые флишоидные отложения переходят либо в аргиллитовый, либо в алевролито-аргиллитовый флиш. Переходы между флишоидными отложениями и различными типами флиша, а также между флишевыми типами и подтипами всегда постепенные, и близкиетипы флиша могут даже тонко переслаиваться (пачки в метр и несколько метров) между собой.

Породы таврической формации несут многочисленные виды флишевых текстур: гиероглифы различного типа, знаки волн, диагональную слоистость морского типа, складочки подводного оползания, ходы червей и т. д. Наиболее распространенными и типичными для формации являются гиероглифы, которые можно разделить на три группы: механоглифы (следы борозд размыва, следы внедрения в подстилающий осадок, следы волочения), биоглифы (трубчатые и уплощенные пересекающиеся ходы червей, бугорчатые следы деятельности бентоса) и гиероглифы невыясненного характера (гексагональная сетка различной правильности, мельчайшие бугорки).

Различные типы гиероглифов приурочены к определенным породам, но всегда к первому элементу ритма. Крупные механоглифы и крупные ходы червей встречаются только в песчаниках, с уменьшением крупности обломочных зерен породы гиероглифы становятся более тонкими, иногда даже плохо заметными, причем среди них преобладают биоглифы. Никакого

определенного стратиграфического и площадного распространения гиероглифов пока не наблюдалось.

К I же элементу ритма приурочена диагональная слоистость в песчаниках и грубых алевролитах, горизонтальная слоистость — в алевролитах, складочки подводного оползания. В верхней части I элемента ритма (алевролите) на границе со II (III — см. выше) элементом (аргиллитом) встречаются ходы червей — фукоиды, выполненные более темным пелитовым материалом, хорошо заметным как на поверхности напластования, так и на вертикальном изломе.

Описанные типы терригенного флиша и флишоидных отложений закономерно сменяются в разрезе и являются достаточно устойчивыми по простиранию (прослеживаются на десятки километров).

Снизу вверх устанавливается следующая последовательность чередования типов флиша:

1. Многократное чередование нормального и алевролито-аргиллитового флиша.
2. Чередование алевролито-аргиллитового и нормального флиша с нормальным флишем, содержащим мощные кварцитовидные песчаники, и с аргиллитовым флишем (в верхней части).
3. Нижняя, или древняя, аргиллитовая толща— флишоидные отложения.
4. Чередование нормального и алевролито-аргиллитового флиша с песчаниковым (на некоторых уровнях) флишем.
5. Верхняя, или молодая, аргиллитовая толща — флишоидные отложения.

Дальнейшее изучение распространения типов флиша позволит подойти к разрешению вопроса о литостратиграфическом расчленении формации. Данные литологического изучения таврической формации позволяют высказать соображения об условиях ее образования. Отложение осадков таврической формации происходило в морском бассейне, в той его части (область шельфа и его склона), которой был свойствен весьма неустойчивый гидродинамический режим, сравнительно небольшие, но неодинаковые глубины и своеобразный, также неустойчивый, гидрохимический режим. Причиной образования ритмов являлись колебательные движения. Образование различных типов флиша и флишоидных отложений обусловливалось положением бассейна седиментации относительно кордильеры (или кордильер).

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
31 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. П. Бархатов, Вестн. ЛГУ, № 7 (1955). [2] Н. В. Логвиненко, Бюлл. МОИП, отд. геол., 29(6) (1954). [3] А. С. Моисеев, Изв. геол. ком., 44, № 10 (1925). [4] А. С. Моисеев, Изв. Всесоюзн. геол.-развед. объедин., 51, в. 39 (1932).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*ГЕОЛОГИЯ*

И. С. ЧУМАКОВ

# ОБ ОСТАТКАХ МОРСКИХ ДИАТОМЕЙ В КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ КАЙНОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ РУДНОГО АЛТАЯ И ГРАНИЦЕ ПАЛЕОГЕНОВОГО МОРЯ НА ЮГЕ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

*(Представлено академиком Н. С. Шатским 2 IV 1958)*

В континентальных кайнозойских отложениях Западно-Сибирской низменности часто устанавливается присутствие переотложенных морских палеогеновых диатомей, радиолярий и спикул губок (2). Отмеченные находки обычно объясняются эоловым переносом и, главным образом, транспортировкой поверхностными водами. Последнее не вызывает возражений, если учесть положение выведенных на поверхность морских палеогеновых осадков по окраинам Урала и Казахского нагорья, а также основные направления стока в течение всего кайнозоя.

В пределах прииртышской окраины Рудного Алтая аналогичные находки из неогеновых и четвертичных отложений (до современной поймы включительно), выполняющих древнюю долину Иртыша, отмечены недавно П. А. Никитюк (4). Здесь указаны диатомеи Melosira sulcata var. sibirica, Coscinodiscus uralensis и другие переотложенные морские формы, аналогичные известным из морских палеогеновых отложений юга Западной Сибири.

В образцах, отобранных нами из неогеновых отложений, выполняющих древнюю долину р. Вторушки (рис. 1) на юго-востоке Рудного Алтая (бассейн р. Бухтармы — притока р. Иртыша), Н. А. Нечаевой также были выделены переотложенные палеогеновые диатомеи Melosira sulcata, обломки Centrales и другие морские формы.

Необходимо отметить, что на Рудном Алтае, равно как и в смежных областях Калбы и Южного Алтая, расположенных в бассейне р. Иртыша, морские палеогеновые осадки нигде не установлены, а вся указанная территория в течение мезозоя и кайнозоя оставалась повышенной относительно расположенных с севера депрессий Западной Сибири.

Таким образом, нахождение в кайнозойских отложениях Рудного Алтая переотложенных остатков морской флоры не может быть объяснено их привносом поверхностными водами. Л. А. Никитюк, также отмечающая это положение, тем не менее, отвергает возможный эоловый перенос диатомей и других морских форм и приходит к предположению об их связи с ингрессией палеогенового (эоценового) моря в пределы прииртышской окраины Рудного Алтая.

Е. Д. Заклинская (3), не приводя фактического материала, проводит границу палеогенового (нижнеолигоценового) моря еще восточнее, захватывая уже значительную часть северо-запада Рудного Алтая. Наконец, исходя из отмеченных выше находок морских диатомей в юго-восточной части Рудного Алтая, местные геологи делают попытку представить ингрессию палеогенового моря еще далее вверх по долине Иртыша, включая и долину р. Бухтармы.

Нам представляется, что в основе приведенных палеогеографических построений лежит неправильный подход к оценке причин нахождения

остатков морской микрофлоры в миоценовых и четвертичных отложениях Рудного Алтая. Так, Л. А. Никитюк приходит к выводу о речном и делювиальном переотложении диатомовых из якобы полностью размытых осадков ингрессировавшего в Рудный Алтай моря, исходя из отсутствия следов

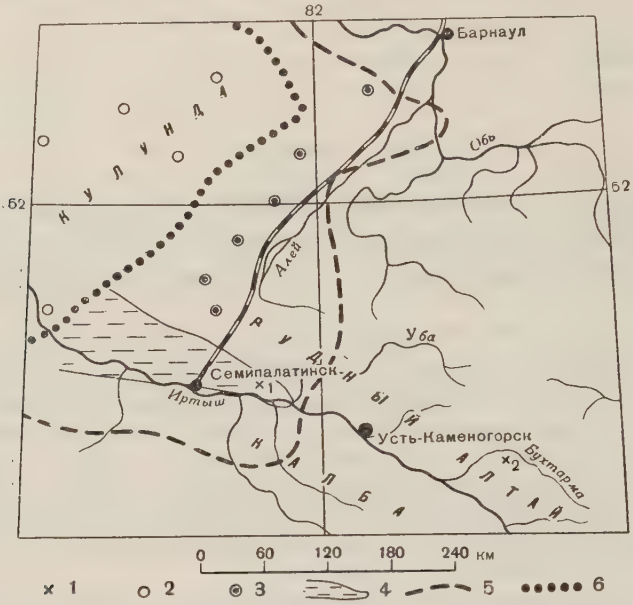



Рис. 1. Рудный Алтай и смежные области. *1* — участки, на которых установлены переотложенные морские диатомеи; *2* — скважины, вскрывшие морские палеогеновые отложения; *3* — скважины, установившие залегание на породах палеозойского фундамента континентальных отложений олигоцена; *4* — залив палеогенового моря по Л. А. Никитюк ([4]); *5* — граница нижнеолигоценового моря по Е. Д. Заклинской ([3]); *6* — предполагаемая граница максимальной трансгрессии палеогенового моря

эолового переноса на кварцевых зернах фракции 0,1—1,0 мм, залегающих совместно с остатками этих растений. Естественно, что такой вывод может основываться только на сравнении соизмеримых по размерам, объему и весу остатков микрофлоры и минеральных обломков. В связи с этим необходимо указать, что средние размеры панцырей приведенных в списке Л. А. Никитюк диатомей находятся в пределах от 25 до 70—80 μ, что намного меньше размеров зерен отмеченной фракции. Даже в случае сравнения равных по размерам остатков диатомей и зерен кварца (фракция 0,01—0,1 мм) объемный вес их остается резко различным (первые имеют ажурное строение, вторые — угловатую и округло-угловатую форму). Соответственно и способность к эоловому переносу даже сравнимых по размерам частиц следует признать резко различной, не говоря уже о случае сравнения зерен кварца фракции 0,1—1,0 мм. В целом способность к эоловому переносу выветрелых из морских пород диатомей следует считать весьма близкой к установленной для палинологических остатков.

Таким образом, при оценке причин нахождения остатков морских диатомей в континентальных отложениях необходимо учитывать широкую возможность их эолового переноса, особенно в тех случаях, когда транспортировка поверхностными водами исключается в силу соответствующей геологической обстановки, как это имеет место на Рудном Алтае.

Независимо от оценки возможных причин присутствия морских диатомей в рыхлых образованиях Рудного Алтая, необходимо отметить и наиболее вероятную границу палеогенового моря в смежных районах Прииртышской и Кулундинской впадин.

Самый близкий к окраинам Рудного Алтая участок нахождения морских палеогеновых отложений в долине р. Иртыша расположен в 160—180 км ниже по течению от устья р. Шульбинки (места сбора Л. А. Никитюк морских переотложенных диатомей) на отрезке Семиярское — Подпуск (между Павлодаром и Семипалатинском). Здесь мощность морских отложений нижнего олигоцена (чаганская свита) не превышает 25—30 м. Выше по течению на 40—60 км палеогеновые отложения представлены уже континентальными фациями, и, наконец, еще выше по Иртышу на породах палеозойского фундамента и образованиях коры выветривания залегают отложения неогена и, реже, верхнего олигоцена. В случае предполагаемой Л. А. Никитюк ингрессии палеогенового (эоценового) моря по древней долине Иртыша последнее должно было распространиться и по его притокам, например в междуречье рр. Иртыша и Алея. Однако на этом участке Рудного Алтая, где древняя (палеогеновая) гидрографическая сеть выявлена достаточно полно и обоснована большим количеством скважин, наиболее древними отложениями, выполняющими погребенные долины, являются глины и пески чаграйской свиты (верхний олигоцен) и, чаще, неогеновые образования аральской (нижний — средний миоцен) и павлодарской (верхний миоцен — нижний плиоцен) свит ([5]).

В смежных с Рудным Алтаем районах Кулунды вдоль линии железной дороги Барнаул — Семипалатинск, по данным бурения на породах палеозойского фундамента, обычно залегает толща отбеленных песков и глин чаграйской свиты, и лишь единичными скважинами в отдельных понижениях погребенного рельефа установлены континентальные отложения индрикотериевой свиты (средний олигоцен).

Учитывая основные черты строения Кулундинской депрессии, а также местоположение скважин, вскрывших морские и континентальные палеогеновые отложения, мы считаем возможным провести предполагаемую границу чаганского моря в 60—80 км к западу от железной дороги Барнаул — Семипалатинск. Последнее в целом согласуется с данными, приводимыми З. Г. Алескеровой, П. Ф. Ли и другими авторами ([1]). Долину Иртыша эта граница пересекает, видимо, не выше с. Семиярского. Трансгрессия же палеоценового моря на юге Западной Сибири, судя по всему фактическому материалу, захватывала несколько меньшую площадь, чем последующая трансгрессия чаганского моря.

Московский геолого-разведочный институт им. С. Орджоникидзе

Поступило
26 III 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] З. Г. Алескерова, П. Ф. Ли и др., Атлас тектонических, фациальных и гидрогеологических карт и геологических разрезов Западно-Сибирской низменности, 1957. [2] В. И. Громов, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, сер. геол., 8, 28, 40 (1940). [3] Е. Д. Заклинская, Тр. Геол. инст. АН СССР, 6, 11 (1957). [4] Л. А. Никитюк, ДАН, **111**, № 3 (1956). [5] И. С. Чумаков, Тр. Всесоюзн. аэрогеол. треста, 3 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958, Том 121, № 3

*МИНЕРАЛОГИЯ*

В. Ф. БАРАБАНОВ

# К ВОПРОСУ О ГЕНЕЗИСЕ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ В КВАРЦ-ВОЛЬФРАМИТОВЫХ ЖИЛАХ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

*(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 2 IV 1958)*

Настоящая статья представляет собой результат минералогического изучения полевых шпатов из кварц-вольфрамитовых жил Букукинского месторождения в Восточном Забайкалье. Полевые шпаты в вольфрамитоносных жилах Букукинского месторождения представлены калиевым полевым шпатом и альбитом.

Выделения их, имеющие неправильную форму, достигают значительных размеров. На горизонтах 3, 5, 7-го штреков жилы № 7, в 11-м штреке жилы № 3 и в некоторых других жилах месторождения обособления полевого шпата оказываются столь значительными, что на отдельных участках жил из кварцевовольфрамитовых фактически превращаются в полевошпатово-вольфрамитовые.

Калиевый полевой шпат образует зернистые агрегаты розовато-кремового цвета. Размер его зерен не превышает 1 см в поперечнике. Оптические свойства: $N_g = 1{,}524 \pm 0{,}001$, $N_p = 1{,}518 \pm 0{,}001$. Ориентировка эллипсоида упругости относительно полюса спайности по (001): $PN_g$ 88°, $PN_m$ 3°, $PN_p$ 89°, $2V = -62° \binom{+}{+}$. Эти свойства отвечают составу адуляра.

Выделения альбита имеют белую или слегка кремовую окраску. Удлиненные зерна его образуют лучистый агрегат, который под микроскопом обнаруживает характерную шахматную структуру двойникования (рис. 1). Оптические свойства альбита: $N_g = 1{,}537 \pm 0{,}001$, $N_p = 1{,}526 \pm 0{,}001$. Ориентировка эллипсоида упругости относительно двойниковой оси: $DN_g - 16°$, $DN_m - 74°$, $DN_p - 88°$; $2V = +79° \binom{+}{+}$. Эти свойства соответствуют альбиту № 3, сдвойникованному по одноименному закону. Адуляр и альбит из вольфрамитоносных жил в шлифах кажутся бурыми, полупрозрачными. При больших увеличениях можно видеть, что такая окраска обязана наличию в них огромного количества мельчайших газово-водных включений.

Изучение полевых шпатов в шлифах показывает также, что вместе со значительными обособлениями каждого из них в жилах нередки случаи взаимосрастаний, когда в пределах площади шлифа можно видеть тесное чередование мелких зерен чистого альбита с такими же зернами адуляра. Это обстоятельство весьма затрудняет отборку материала для химического анализа. Поэтому последний был проведен* на полевом шпате, тщательно очищенном от вростков посторонних минералов, но представляющем механическую смесь альбита и адуляра (табл. 1).

---

* Анализ полевого шпата выполнен в Центральной химической лаборатории ИГН АН СССР К. П. Соковой.

с. 1. Шахматная структура жильного альбита. Николи +; 41×

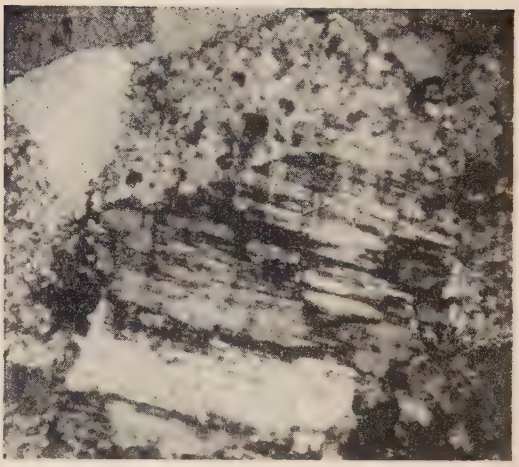
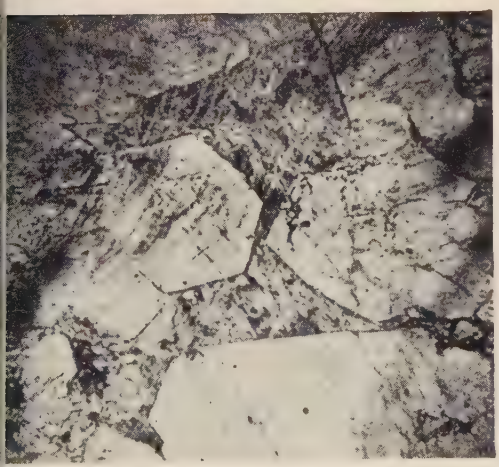


Рис. 2. Неизмененный микроклин (в центре) среди полных псевдоморфоз серицита и флюорита по плагиоклазу. Николи +; 41×



с. 3. Микроклин (серое), выполняющий друзую пустотку, образованную кристалликами кварца (белое). Без анализатора; 100×

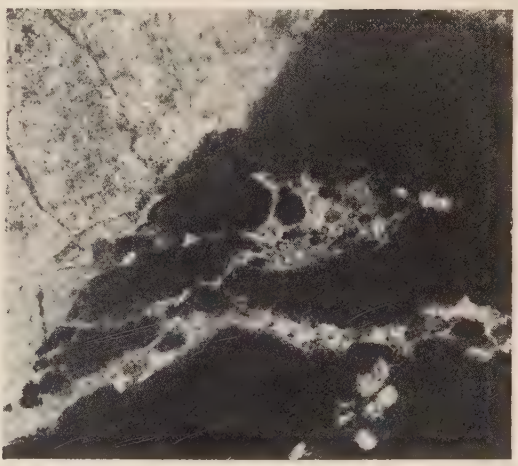


Рис. 4. Проникновение микроклина (серое) по трещинкам в кварц (черное), слагающий стенки мелких друзовых полостей в грейзене. Николи +; 224×

Расчет данных показывает, что анализированный полевой шпат действительно представляет собой смесь альбита с адуляром, с количественным соотношением Ab : Ad = 2 : 1. Из анализа вытекает также, что плагиоклаз представлен альбитом № 3.

Анализ показывает, наконец, что мельчайшие двухфазовые включения, которыми переполнен полевой шпат, представлены, в основном, угольной кислотой. Возможно, что они содержат, кроме того, небольшое количество карбонатов железа и магния. Небольшой избыток глинозема и кремнезема, говорит о некоторой нехватке щелочей.

Спектральным анализом, кроме перечисленных элементов, в полевом шпате установлены: линии средней яркости — бария, бериллия; слабые линии — стронция, меди, висмута, молибдена; следы линий — галлия, титана, свинца, теллура, ванадия.

Удельный вес анализируемого полевого шпата, определенный пикнометрическим методом, при навеске 2,3401 г оказался $D_{4}^{16}{}_{v} = 2{,}588 \pm 0{,}001$ (среднее из двух определений). По литературным данным ([4]), удельный вес полевого шпата, в котором отношение альбита к адуляру равно 2 : 1, должен быть несколько выше (2,600). Разница, по-видимому, обусловлена наличием в нашем полевом шпате массы включений жидкой угольной кислоты.

Таблица 1

| | Вес. % | Молекулярные количества | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | всего | альбит | адуляр | анортит | остаток |
| $SiO_2$ | 66,97 | 1,1150 | 0,6408 | 0,3162 | 0,0124 | 0,1456 |
| $TiO_2$ | нет | — | — | — | — | — |
| $Al_2O_3$ | 19,73 | 0,1935 | 0,1068 | 0,0527 | 0,0062 | 0,0278 |
| $Fe_2O_3$ | 0,30 | 0,0041 | — | — | — | 0,0071 |
| FeO | | | | | | |
| MnO | 0,01 | 0,0001 | — | — | — | |
| MgO | 0,12 | 0,0029 | — | — | — | |
| CaO | 0,35 | 0,0062 | — | — | 0,0062 | — |
| $Na_2O$ | 6,62 | 0,1068 | 0,1068 | — | — | — |
| $K_2O$ | 4,95 | 0,0527 | — | 0,0527 | — | — |
| $H_2O$ | нет | — | — | — | — | — |
| $H_2O^+$ | нет | — | — | — | — | — |
| $CO_2$ | 1,10 | 0,0250 | — | — | — | 0,0250 |
| Cl | н. следы | — | — | — | — | — |
| F | нет | — | — | — | — | — |
| Сумма | 100,15 | 1,5063 | 0,8544 | 0,4216 | 0,0248 | 0,2055 |

Детальное минералогическое изучение альбита и калиевого полевого шпата показывает, что появление их в теле вольфрамитоносных жил теснейшим образом связано с процессом околожильного изменения (грейзенизации) вмещающего гранодиорита. В ходе этого процесса плагиоклаз, представленный в гранодиорите андезином № 36 — 38, подвергается деанортизации с обособлением чистого альбита. За счет анортита образуется серицит и кальцийсодержащий минерал (флюорит, апатит, кальцит, шеелит). Альбит, освободившийся из плагиоклаза, накапливается в грейзенизированной породе вблизи жилы, а при благоприятных условиях проникает по тектонически ослабленным зонам в самую жилу, замещая кварц и цементируя жильные минералы (жильбертит, вольфрамит и др.).

Позднее, в сульфидную стадию, этот жильный альбит местами замещается агрегатом мелкочешуйчатого серицита ([3]).

Микроклин вмещающего гранодиорита серицитизации не подвергается. В сильно грейзенизированных участках породы, где плагиоклаз нацело замещен агрегатом серицита и флюорита, постоянно можно видеть зерна совершенно свежего микроклина (рис. 2). Изменения калиевого полевого шпата заключаются лишь в том, что вблизи жил он наполняется, подобно альбиту, массой газово-жидких включений, при этом в нем исчезает микроклиновая решетка, границы зерен становятся извилистыми, и весь он, набухая от включений, как бы расползается на отдельные отрывки зерен. Легко мигрируя в таком виде, калиевый полевой шпат заполняет микроскопические пустотки в грейзене (рис. 3), проникает в мельчайшие трещинки в кристаллах кварца, которые их слагают (рис. 4) и, наконец, по тектони-

чески ослабленным зонам попадает в кварц-вольфрамитовые жилы, где, подобно альбиту, замещает жильный кварц и цементирует жильбертит, вольфрамит, висмутин и ранние сульфиды. Оптические исследования микроклина и вновь образованного альбита из грейзенизированного гранодиорита показывают, что эти минералы ничем не отличаются от аналогичных минералов в кварц-вольфрамитовых жилах.

Присутствие полевого шпата в вольфрамитоносных жилах Забайкалья рассматривалось ([5]) как доказательство генетической связи этих жил с пегматитами. Из сказанного следует, что микроклин и альбит не могут служить этой цели.

В заключение следует заметить, что химическая устойчивость калиевого полевого шпата в процессе околожильного изменения (грейзенизации) гранодиорита, по-видимому, обусловлена тем, что минералообразующие растворы на протяжении многих стадий процесса оставались существенно калиевыми ([1–3]).

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
31 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Ф. Барабанов, Зап. Всесоюзн. минерал. общ., 87, № 4 (1958). [2] В. Ф. Барабанов, Цзоу Цзу-жун, Вестн. ЛГУ, № 6 (1958). [3] В. Ф. Барабанов, Вестн. ЛГУ, № 8 (1958). [4] С. М. Курбатов, Л. Л. Солодовникова, Тр. Гос. иссл. керам. инст., в. 11 (1928). [5] А. Е. Ферсман, Пегматиты, 1, Изд. АН СССР, 1940.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*МИНЕРАЛОГИЯ*

Г. А. ИЛЬИНСКИЙ

# О ПАРАМОРФОЗАХ КАЛЬЦИТА ПО ФАТЕРИТУ

*(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 25 I 1958)*

Кроме широко распространенных в природе кальцита и арагонита, известна и третья полиморфная модификация $CaCO_3$ — фатерит, кристаллизующийся в гексагональной сингонии. Фатерит получается искусственно в кристалликах диаметром менее 0,1 мм вместе с кальцитом и арагонитом из растворов, содержащих $K_2CO_3$ и $CaCl_2$ ([2], [4], [8], [9], [12], [13]). Необходимым условием образования фатерита из смеси растворов является щелочная среда и низкая температура (5—20°). Получаемые искусственно кристаллы имеют вид гексагональных табличек или уплощенных дипирамид. Фатерит образуется также в виде линзовидных зерен, радиальнолучистых агрегатов или скелетных форм, похожих на снежинки. Искусственно получаемый фатерит легко переходит в кальцит (значительно реже — в арагонит) при изменении pH среды, причем при незначительном повышении температуры процесс ускоряется ([5],[9],[11]). В природе фатерит достоверно до сих пор не был установлен.

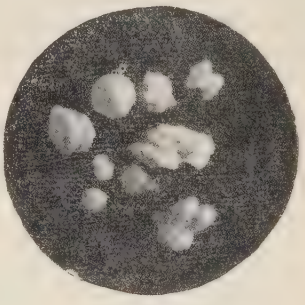


Рис. 1. Кристаллы фатерита. 8×

Кристаллы, похожие по внешнему облику на искусственный фатерит, были обнаружены нами в карбонатитах массива Вуори-Ярви (Сев. Карелия). Карбонатиты этого массива сформировались, по нашим представлениям, в постмагматическую стадию в результате глубокого изменения пироксенитов под воздействием более поздней щелочной интрузии. Карбонатиты сложены кальцитом с постоянной, хотя и незначительной примесью доломита. Вместе с карбонатами в этих породах встречаются флогопит, апатит, магнетит, сульфиды и т. д. Среди линзовидных тел преимущественно кальцитовых карбонатитов встречаются в виде секущих жил различной мощности карбонатиты, сложенные в равной мере кальцитом и доломитом (доломитовые карбонатиты). В одной из таких жил был встречен участок кавернозного доломитового карбонатита, в пустотах которого (от 0,5 до 1,0 см в поперечнике) были обнаружены различные минералы, часто образующие друзы и щетки. Последовательность выделения этих минералов здесь такая (от ранних к поздним): кальцит, доломит, анкерит, сидерит, сульфиды (пирит, сфалерит, галенит), группа примерно одновозрастных минералов

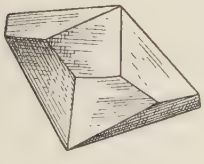


Рис. 2. Общая форма кристалла фатерита (схема)

(барит, ангидрит, гипс, арагонит, цеолиты). На всех этих минералах и расположены белые линзовидные кристаллики описываемого минерала, позже которого выделялись только очень мелкие сферолиты кальцита.

Описываемые кристаллы в пустотах доломитовых карбонатитов имеют хорошо ограненные головки в виде гексагональной пирамиды, каждая грань которой имеет четырехугольную форму (рис. 1 и 2). Нижние грани, как правило, образованы значительно хуже и часто имеют неровную поверхность. Нередко кристаллы срастаются друг с другом вдоль единичного направления, образуя столбчатые агрегаты. Кристаллы, как правило, небольшие и редко достигают 1 мм в поперечнике. Изучение их под микроскопом показало, что они представляют собой очень мелкозернистый агрегат, сложенный преимущественно кальцитом. Спектральный анализ показал присутствие Ca (очень много), Mg, Fe, Sr, Ba (десятые доли %) и Mn (следы).

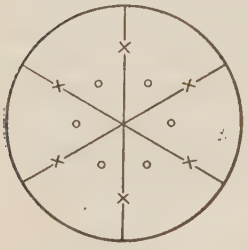


Рис. 3. Гномостереографическая проекция кристалла фатерита

Необычная для карбонатов форма кристаллов, характер их выделения, состав и т. д. позволили предположить, что это параморфозы кальцита по фатериту. Поиски реликтов фатерита по его оптическим свойствам ([2], [3], [11]), оказались безуспешными. Результаты расчета дебаеграмм подтвердили преобладание в этих кристаллах кальцита. Однако в дебаеграммах были отмечены и линии, свойственные искусственному фатериту ([5–7], [10]). Почти полное отсутствие самого фатерита в этих кристаллах можно объяснить его большой неустойчивостью и легким переходом в другие модификации при незначительном изменении условий.

Таблица 1

| Символ грани | Число кристаллов | Число граней | Меньше | | Больше | | Среднее | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | φ | ρ | φ | ρ | φ | ρ |
| $11\bar{2}6$ | 9 | 54 | 89°48′ | 33°44′ | 90°11′ | 34°53′ | 90°00′ | 34°20′ |
| $02\bar{2}\bar{3}$ | 7 | 42 | 59°52′ | 56°48′ | 60°06′ | 57°48′ | 60°90′ | 57°41′ |

Гониометрическое изучение кристаллов подтвердило принадлежность их к гексагональной сингонии (планальный вид симметрии).

Результаты измерения кристаллов сведены в табл. 1.

Кристаллы представляют собой комбинацию двух гексагональных пирамид разного рода (рис. 2 и 3).

Символы измеренных граней определены графически по единичным граням. Величины ρ для единичных граней ($\rho_{11\bar{2}1} = 76° 27'55''$; $\rho_{01\bar{1}1} = 67° 27'$) получены вычислением ([1]) исходя из $a_0 : c_0 = 1 : 2{,}077$, установленного рентгенометрически ([2], [7]). Рассчитанные по символам величины ρ ([1]) для граней $(11\bar{2}6)$ и $(02\bar{2}\bar{3})$ равны соответственно 34° 41′36″ и 57° 58′43″. Сравнение этих величин с измеренными показывает их удовлетворительное совпадение.

Разница в измеренных и вычисленных ρ объясняется как неточностью измерения граней с неровной поверхностью, так и вычислением только по одной исходной величине $a_0 : c_0$ ([7]). Так как фатерит ранее гониометрически не изучался, сопоставить полученные данные в настоящее время не с чем.

Присутствие параморфоз кальцита по фатериту в доломитовых карбонатитах массива Вуор -Ярви свидетельствует о том, что процессы образования карбонатитов заканчивались при низких температурах и, по-видимому, в щелочной среде.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
21 III 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] О. М. Аншелес, Вычислительные и графические методы кристаллографии, 1939. [2] Дж. Дэна и д.р., Система минералогии, 2, 1953. [3] I. Donnay, Soc. geeol. Belgique, 59, № 7 (1936). [4] R. Gibson, R. Wyckoff, H. Merwin, Am. J. Sci, 10, 58 (1925). [5] F. Heide, Zbl. f. Mineral., № 21, 641 (1924). [6] F. Heide Zbl. f. Mineral, Abt. A, № 7, 198 (1925). [7] W. L. De Keyser, L. Degueldre, Bull. Soc. Chim. Belg., 59, 40 (1950). [8] Ф. З. Ошис, Автореферат диссертации, Рига, 1955. [9] G. Lucas, Bull. Soc. Franç. de Mineral., 70, 185 (1947). [10] F. Rinne, Zs. f. Krist., 60, H. 1—2 (1924). [11] K. Spangenberg, Zs. f. Krist., 56, H. 4 (1921). [12] M. Stolkowski, C. R., 225, 312 (1947). [13] H. Vater, Zs. f. Krist., 21, H. 5 (1893); 24, H. 4 (1895).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

В. П. МАСЛОВ

# НАХОДКА В ЮРЕ КРЫМА РОДА COSCINOCONUS LEUPOLD И ЕГО ИСТИННАЯ ПРИРОДА

*(Представлено академиком Н. С. Шатским 4 III 1958)*

Впервые остатки этого организма были детально описаны Леупольдом в 1935 г. ([3]) как фораминиферы из юры Швейцарии. Кёшман ([2]) включил этот организм в сем. Rotaliidae. Д. Андрусов ([1]) описал такие же остатки из Карпат, принимая их тоже за фораминиферы. Пфендер ([4]) констатировала Coscinoconus в Провансе, Испании и Сирии. Она сомневается в том, что это фораминиферы. В сводках по микроорганизмам ([5-7]) мы не находим этого организма,— по-видимому, авторы считали его слишком проблематичным. Так же обстоит дело со сводками советских ученых.

Встреченные мной остатки рода Coscinoconus в кимеридже Крымской Яйлы в материале, любезно предоставленном Л. Г. Резниковой, позволили изучить этот организм в разных условиях захоронения. Этот материал показал ошибочность заключения и методики описания Леупольда.

Этот исследователь, описывая Coscinoconus ([3]), указывает, что его структура «... очень своеобразна и стоит изолированно среди фораминифер». При описании Леупольд относит темные участки пелитоморфного карбоната к стенке фораминиферы, а внутреннюю светлую часть— к полости ее. Действительно, такие фораминиферы часто встречаются, но те же организмы в пелитоморфном цементе часто заполняются темным карбонатом, немного отличающимся от структуры стенки организма. Между тем внутренняя часть Coscinoconus никогда не бывает пелитоморфной, никогда не содержит цемента породы, бывает изъедена, и иногда темные участки бывают отделены от внешнего цемента тонкой светлой корочкой. Эта внутренняя часть совершенно идентична структуре чехлов мутовчатых сифоней, с которыми Coscinoconus встречается вместе (Triploporella, Munieria, Actinoporella и др.).

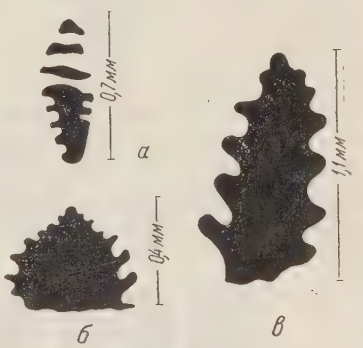



Рис. 1. Зарисовка разрезов Coscinoconus: *а* —C. fusiformis sp. nov. (сечение косое продольное), *б* — C. alpinus Leup. (осевое сечение), *в* — C. asymmetricus (осевое сечение). Черное — известковое тело

В осевых сечениях Coscinoconus очень похож на сечения Acicularia, Terquemella и др., только вместо полусферических и сферических пустот, заполненных пелитоморфным темным карбонатом, мы видим сечения через спиральные кольца, заполненные илистым темным карбонатом. Упомяну, что известковые спорангиофоры Acicularia и Terquemella вначале также принимались за фораминиферы.

В нижеприводимых диагнозах методика описания обратна методике Леупольда: то, что он описывает как стенку, мы относим к пустотам, заполненным илистым материалом, а светлый кристаллический карбонат, относимый Леупольдом к полости организма, мы описываем как известковое тело самого организма.

ТИП CHLOROPHYTA
КЛАСС ISOCONTAE
Порядок SIPHONALES
Сем. DASYCLADACEAE
Триба Acetabularieae (?)
Род Coscinoconus Leupold, 1935

Сплошные известковые тела удлиненной эллипсоидальной, конусовидной и яйцевидной формы с поперечным ребром и глубокой выемкой на поверхности, которые идут по спирали под пологим углом к длинной оси известкового тела. Направление заворота спиралей, по-видимому, или против, или по часовой стрелке. Основание всегда обломано, но иногда видно, что оно не сплошное и образует нечто вроде решетки, принятой Леупольдом за апертуру.

Тип рода Coscinoconus alpiuns Leupold, 1935 из верхнеюрских известняков Швейцарии. Эти остатки рассматриваются как органы размножения мутовчатых сифоновых водорослей, вегетативные же части неизвестны.

Coscinoconus fusiformis sp. nov.
Рис. 1*а*, 2*а* и 3*б*

Небольшое известковое тело узкое, удлиненно-яйцевидное с глубокой бороздкой корытообразной формы и относительно узким ребром. Число оборотов борозды 6—7. У основания известкового тела борозда наклонена под крутым углом; после 1-го оборота на высоте около $^1/_4$ длины тела угол наклона становится пологим. Ширина борозды

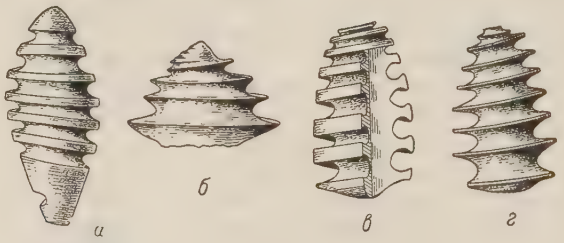



Рис. 2. Реконструкции известковых чехлов Coscinoconus: *а* — C. fusiformis, *б* — C. conicus, *в* — C. oblongus, *г* — C. pagodaeformis

резко уменьшается у вершины. Ребро имеет более или менее постоянную ширину. Нижнее окончание тела в виде усеченного конуса, верхнее

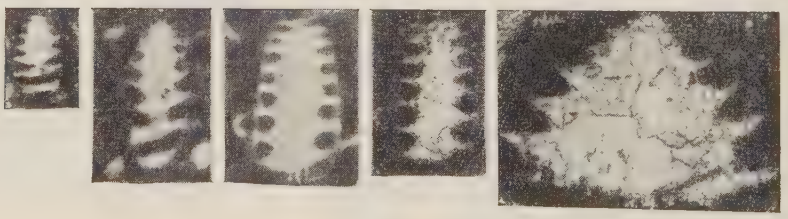



Рис. 3. *а*—Coscinoconus minutus sp. n. ×30, *б*—C. fusiformis sp. n. ×30, *в*— C. oblongus ×30, *г* — C. pagodaeformis ×30, *д* — C. conicus × 25 (все в осевых сечениях)

острое. Длина тела 0,6—0,7 мм, наибольшая ширина его 0,3—0,4 мм, ширина борозд 0,06—0,02 мм. Голотип —шлиф № 44А*.

* Все упомянутые в статье голотипы находятся в Геологическом институте Академии наук СССР.

Встречается главным образом в копролитовых известняках в месте с обломками Actinoporella и т. п. Местонахождение Караби-Яйла и Ай-Петринская Яйла.

### Coscinoconus conicus sp. nov.

Рис. 2*б* и 3*д*

Крупное известковое тело широко-коническое с широким основанием, острым ребром и глубокой корытообразной бороздкой, уменьшающейся в ширине к вершине. Нижнее окончание плоское, верхнее остроконечное, неровное. Число оборотов 4—5. Высота тела 1 мм, ширина его 1,3 мм, ширина борозды от 0,08 до 0,022 мм. Голотип — шлиф № 115. Караби-Яйла. Встречена также в гальках палеогенового конгломерата на северном склоне Карпат в материале Л. В. Линецкой (рр. Черемош, Рыбница).

Встречается в грубо-детритусовых известняках с обломками, покрытыми корочками пелитоморфного карбоната, совместно с обломками губок, сифоней и соленопор.

### Coscinoconus minutus sp. nov.

Рис. 3*а*

Форма маленького известкового тела такая же, как у C. fusiformis, но оно отличается размерами: длина 0,34 мм, максимальная ширина 0,2 мм, ширина борозд 0,02—0,04 мм. Число оборотов 4—5. Голотип — шлиф 44А. Ай-Петри.

Встречается в детритусово-афанитовом известняке совместно с C. oblongus и обломками Actinoporella и Munieria

### Coscinoconus oblongus sp. nov.

Рис. 2*в*, 3*в*

Известковое тело удлиненное, конусовидное, цилиндрическое с притупленной вершиной. Борозда образует цилиндрическую выемку, погруженную на $^3/_4$ своего диаметра в тело. Ребро широкое, плоское. Иногда заметна тонкая светлая корочка, соединяющая соседние ребра. В этом случае борозда превращается в цилиндрическую спиральную полость. Наибольшая ширина тела — у основания, которое обычно обломано. Диаметр тела постепенно уменьшается к вершине, так же как и ширина борозды, которая у вершины минимальная. Длина тела 0,9 мм, ширина 0,36 мм. ширина борозды уменьшается от 0,14 до 0,025 мм. Число оборотов борозды 7—9. Голотип — шлиф № 121, Ай-Петри. Встречается в детритусово-пелитоморфных известняках с обломками Actinoporella.

### Coscinoconus pagodaeformis sp. nov.

Рис. 2*г* и 3*г*

Форма небольшого тела почти цилиндрическая, напоминает усеченный очень острый конус с обломанным основанием. Борозда очень глубокая, корытообразная, ребро острое, узкое. Ширина борозды постепенно уменьшается кверху, на вершине, в последнем обороте, борозда резко сужается. Длина известкового тела 0,7 мм, ширина в нижней части 0,19 мм, ширина борозды 0,05—0,1 мм. Голотип — шлиф № 120. Караби-Яйла.

### Coscinoconus alpinus Leupold, 1935

Рис. 1*б*

Форма небольшого тела конусно-луковичная с широким и плоским основанием и острой вершиной. Борозда корытообразная, постепенно су-

жающаяся, врезана глубоко, со стенками, наклонными к оси тела. Ребро узкое, острое. Ширина тела 0,5 мм, длина его около 0,42 мм, ширина борозды 0,05—0,08 мм. Число оборотов борозды 6—7. Основание в виде неправильной решетки. Караби-Яйла. Встречается в афанитовых известняках.

Coscinoconus asymmetricus sp. nov.

Рис. 1*в*

Форма крупного известкового тела елковидная, вытянутая, неправильно конусовидная с глубокими бороздами и округлым ребром, чем отличается от остальных видов, обладающих резко вырезанными ребрами. В продольном сечении ограничена глубоко-волнистой боковой поверхностью. Основание обломано. Длина известкового тела 1,1—1,2 мм, ширина 0,6—0,2 мм, ширина борозд 0,1—0,16 мм. Почти не уменьшается до вершины, где борозда становится мелкой и узкой. Число оборотов борозды 4—5. Встречается в грубо детритусовых известняках со следами обволакивания и другими признаками животных и соленопор, с обломками Triploporella и Coscinoconus conicus sp. nov. Голотип — шлиф № 360, Караби-Яйла.

## Систематическое положение и распространение описанных остатков

Характер борозды в виде выемки в сплошном известковом теле своим спиральным навиванием напоминает спиральное расположение сферических спорангий в известковой иголочке ацикулярий. В некоторых случаях можно видеть, что с внешней стороны борозда покрыта очень тонкой карбонатной корочкой. В этом случае в поперечном сечении борозда выглядит округлой. Наружная корочка, по-видимому, обычно не сохраняется или не образуется. При попытках реконструкции известкового тела (рис. 2) получились винтообразные фигуры. Рассмотрение этих тел позволяет выдвинуть гипотезу их принадлежности к органам размножения сифоней. Расположение борозды на известковом теле со спиральным завиванием по пологой кривой позволяет предполагать существование при жизни водоросли одного длинного спорангия (?) внутри борозды. Если бы такой тонкий и длинный спорангий не обвивался (полупогруженный) вокруг известкового тела, он был бы чрезвычайно хрупким и легко разрывался бы движением воды.

По Пфендер, представители рода Coscinoconus известны с нижней юры до верхних горизонтов верхней юры. Они будут играть роль руководящих ископаемых юрского возраста, независимо от происхождения. Отчетливо выделяются Coscinoconus двух разных фаций: 1) C. pagodaeformis, C. fusiformis, C. minutus и C. oblongus — встречаются в относительно более глубоководных (20—50 м) пелитоморфно-детритусовых и копролитовых известняках вместе с Actinoporella, Munieria и др.; 2) C. conicus и C. asymmetricus — обычны для грубодетритусовых известняков со следами жизнедеятельности синезеленых сверлящих и обволакивающих водорослей и богатым комплексом рифогенных животных, а также с Triploporella, т. е. в породах более мелководного происхождения (0—20 м).

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
28 II 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] D. Andrusov, Les fossiles du Mésozoique des Karpates, I, Bratislava, 1950. [2] G. Cushman. Foraminifera, Cambridge, 1950. [3] W. Leupold, H. Bigler, Eclog. geol. Helv., **28** (1935). [4] Pfender, C. R. Soc. Geol. France, № 12 (1936). [5] M. F. Glaéssner, Principles of Micropalaeontology, N. Y., 1947. [6] V. Pokorny, Zaklady Zoologicke Mikropaleontologie, Praha, 1954. [7] З. Сигаль, Отряд фораминиферы, Л., 1956.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*ГИСТОЛОГИЯ*

Е. В. РАЙКОВА

# ГИСТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАЗИТИЧЕСКОЙ ЛИЧИНКИ POLYPODIUM HYDRIFORME USSOV (COELENTERATA)

*(Представлено академиком Е. Н. Павловским 27 II 1958)*

Цикл развития Polypodium hydriforme, паразита икры осетровых рыб, раскрыт лишь частично ([1], [2]). В связи с этим большой интерес представляет изучение самых молодых паразитических стадий развития Polypodium. Два экземпляра таких стадий были впервые найдены Усовым ([3]) в сентябре. Липин ([4]) обнаружил также двух паразитических личинок Polypodium в мае в икре одной самки стерляди. Однако эти четыре экземпляра были плохо исследованы гистологически, и на основании описаний обоих авторов, не снабдивших свои статьи рисунками, мы не можем составить полного представления о строении молодых стадий развития Polypodium.

Рис. 1. Две личинки, выделенные из икринок стерляди прижизненно; *а* — молодая личинка, *б* — личинка с зачатками почек

Молодые стадии развития Polypodium были обнаружены нами в овоцитах стерлядей III стадии зрелости ([5]) 7, 10 и 12 июля 1955 г. и 19 июня 1956 г. на р. Каме (с. Рыбная Слобода, Татарской АССР). Гистологически исследовано около 50 личинок, выделенных из икры, и около 30 личинок в икринках.

Материал фиксировался жидкостями Флемминга, Шампи, Бенда, Буэна, Карнуа, Ценкера (с формалином), сулемой с уксусной кислотой и 10% формалином. Зараженные икринки и выделенные из икры личинки заливались в парафин. Срезы изготовлялись толщиной в 5, 7 и 10 $\mu$. Препараты окрашивались железным гематоксилином, гематоксилином Бемера с эозином, триоксигематеином Гансена, по Манну. Гликоген определялся с помощью реакции с йодной кислотой — реактивом Шиффа; контрольные срезы обрабатывались слюной (30 мин. при 37°). Жир выявлялся осмированием по Шампи с последующей обработкой раствором $Na_2S$ в 70° спирте. Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) определялась с помощью реакции Фельгена и окраски метиловым зеленым — пиронином в смеси Унна (методика Браше ([6])). Рибонуклеиновая кислота (РНК) выявлялась по окраске пиронином по Унна и толуидиновой синью по Браше; на контрольных срезах РНК удалялась раствором кристаллической рибонуклеазы ([6]) или гидролизом 1*N* HCl (60°, 10 мин.) ([7]). Суммарный белок определялся окраской сулемовым раствором бромфенолового синего ([8]).

Зараженные икринки стерляди III стадии зрелости отличаются от здоровых лишь более темным цветом и крупной величиной (диаметр здоро-

вой икринки около 1,3 мм, зараженной — около 1,5—2 мм). Заключенные в таких икринках паразиты (рис. 1) имеют вид двуслойных планулообразных личинок, размером от 0,5 до 2,5 мм. Более крупные личинки согнуты внутри икринки и имеют вздутия — зачатки будущих почек. На срезах через зараженные икринки видно, что паразит располагается часто в непосредственной близости от ядра (рис. 2), однако не повреждает его. Личинка окружена капсулой, изолирующей ее от желтка икринки (рис. 2); эта капсула не была замечена Усовым и Липиным.

Тело личинки состоит из двух слоев клеток — наружного и внутреннего. Оба слоя представляют собой цилиндрический эпителий; высота клеток около 9 μ, ширина — около 5 μ (рис. 3). Ядра клеток наружного слоя располагаются в их дистальной части, ядра клеток внутреннего слоя — в базальной. Ядра округлые или овальные, длиной около 4 μ. Некоторые из них содержат по два ядрышка. В клетках обоих слоев иногда встречаются митозы.

Рис. 2. Срез через зараженную икринку. Железный гематоксилин. Микрофото, об. 1, ок. 5×. *л* — личинка, *к* — капсула, *я* — ядро икринки

Клетки наружного слоя снабжены жгутиками (рис. 3 *И*, *Л*); дистальные концы клеток внутреннего слоя заполнены круглыми гранулами (рис. 3). Между слоями клеток, примыкая к внутреннему слою, находятся интерстициальные клетки веретеновидной формы (рис. 3 *В*, *Д*). Никаких других клеток (железистых, мускульных, стрекательных) в теле личинки обнаружено не было.

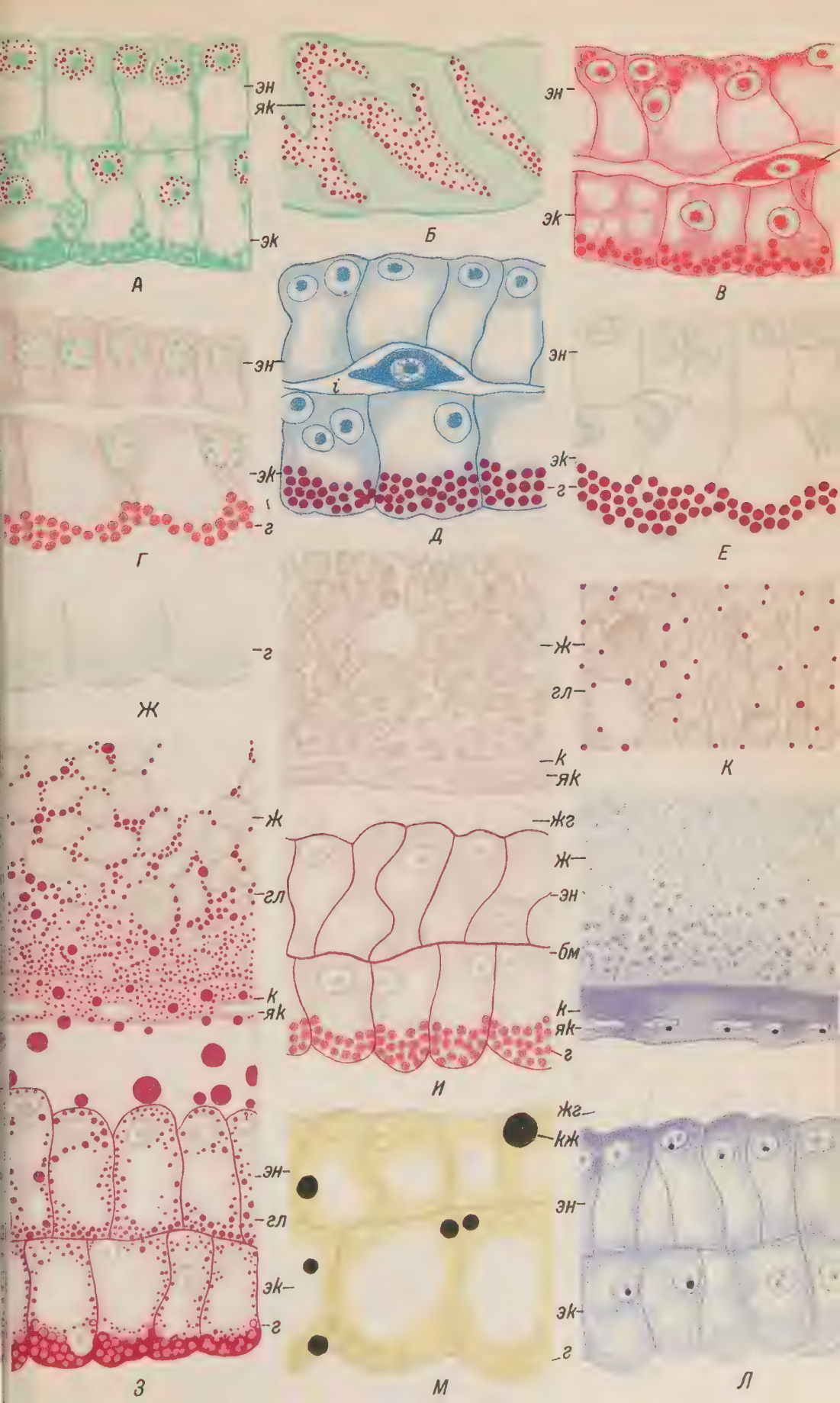
Дезоксирибонуклеиновая кислота локализуется в хроматине ядер, который дает интенсивную реакцию Фельгена (рис. 3 *А*), красится метиловым зеленым (рис. 3 *В*) и толуидиновой синью (рис. 3 *Д*); рибонуклеаза не действует на окрашиваемость хроматина (рис. 3 *Г*, *Е*). Количество ДНК в ядрах клеток обоих слоев и интерстициальных клеток примерно одинаково.

Рибонуклеиновая кислота содержится в ядрышках и в цитоплазме клеток. Она окрашивается пиронином (рис. 3 *В*) и толуидиновой синью (рис. 3 *Д*). В контроле с рибонуклеазой окраска исчезает (рис. 3 *Г*, *Т*, *Д*).

Особенно много РНК в цитоплазме интерстициальных клеток и в ядрышках.

Определение полисахаридов с помощью реакции с йодной кислотой—реактивом Шиффа показало, что в теле личинки, в капсуле и в желтке икринки содержится много глыбок гликогена (рис. 3 *З*), которые растворяются при предварительной обработке слюной (рис. 3 *И*). В наружном слое личинки гликогена особенно много вблизи базальной мембраны

Рис. 3. Гистохимия личинки Polypodium. *А* — срез через личинку, Фельген — лихтгрюн; *Б* — косой срез через капсулу, Фельген — лихтгрюн; *В* — срез через личинку, метиловый зеленый — пиронин; *Г* — то же, метиловый зеленый — пиронин после рибонуклеазы; *Д* — то же, толуидиновая синь; *Е* — то же, толуидиновая синь после рибонуклеазы; *Ж* — концы эктодермальных клеток с дистальными гранулами, толуидиновая синь после гидролиза HCl; *З* — срез через зараженную икринку, йодная кислота — реактив Шиффа; *И* — то же после предварительной обработки слюной; *К* — срез через здоровую икринку — участок желтка, йодная кислота — реактив Шиффа; *Л* — срез через зараженную икринку, сулема — бромфеноловый синий; *М* — срез через личинку, жир осмирован. Увеличения: *А* — *Ж* и *М* 1350×, *З* — *Л* 1000×. *эн* — энтодерма (наружный слой); *эк* — эктодерма (внутренний слой); *г* — дистальные гранулы эктодермы; *и* — интерстициальные клетки; *кж* — капли жира, *як* — ядра капсулы, *к* — капсула, *ж* — желток, *гл* — гликоген, *жг* — жгутики, *бм* — базальная мембрана


эн
як
эк
А
Б
эн
эк
В
эн
эн
і
эк
г
Г
Д
эк
г
Е
г
Ж
ж
гл
к
як
К
ж
гл
к
як
З
эн
гл
эк
г
ж
эн
бм
к
як
г
И
жг
кж
эн
эк
г
М
Л

а во внутреннем слое — в дистальных концах клеток, где гликоген заполняет все промежутки между светлее окрашенными крупными гранулами (рис. 3 *З*). Дистальные гранулы клеток внутреннего слоя личинки, клеточные стенки и базальная мембрана также дают положительную реакцию с йодной кислотой —реактивом Шиффа (рис. 3 *З*), причем эта окраска устойчива к слюне (рис. 3 *И*). Таким образом, эти структуры содержат полисахариды, которые не являются гликогеном. Дистальные гранулы окрашиваются толуидиновой синью метахроматично в красно-фиолетовый цвет (рис. 3 *Д*), что указывает на их кислый характер. Эта метахромазия не связана с РНК, так как после действия рибонуклеазы она сохраняется (рис. 3 *Е*).

Очевидно, дистальные гранулы содержат кислые мукополисахариды, дающие, как известно, сильную метахромазию ([9]). Гранулы красятся также и пиронином (рис. 3 *В*), причем продолжают окрашиваться и в контроле с рибонуклеазой (рис. 3 *Г*), что подтверждает отсутствие в них РНК. Обработка 1 *N* HCl (60°, 10 мин.) снимает метахромазию гранул с толуидиновой синью; по Аткинсону ([10]), это свойственно кислым мукополисахаридам. Дистальные гранулы внутреннего слоя личинки содержат, кроме кислых мукополисахаридов, также белок: они окрашиваются сулемой — бромфеноловым синим (рис. 3 *Л*).

Аналогичные гранулы были обнаружены нами во внутреннем слое клеток паразитического столона, имеющего обратное расположение зародышевых листков (т. е. в эктодерме), а также в наружном слое (энтодерме) свободноживущих полипов. Отсюда мы заключаем, что внутренний слой клеток паразитической личинки, содержащий указанные гранулы, является эктодермой, а наружный слой, несущий жгутики, — энтодермой (энтодерма свободноживущих полипов также состоит из жгутикового эпителия). Очевидно, личинка уже на этой стадии имеет обратное расположение зародышевых листков: энтодерма находится снаружи, а эктодерма — внутри. Наши данные не согласуются с утверждением А. Н. Липина о том, что молодые паразитические стадии имеют нормальное расположение зародышевых пластов. К сожалению, Липин сообщает о плохой сохранности своего материала и не приводит убедительных аргументов в пользу сделанного им вывода. Следовательно, мы можем предполагать, что или Липин имел дело с еще более ранней стадией развития, и тогда надо считать, что инверсия зародышевых пластов происходит у Polypodium тотчас после внедрения в икру, или что его мнение ошибочно. В последнем случае можно ожидать, что инверсия зародышевых листков имеет место при эмбриональном развитии Polypodium. Свободная планулообразная личинка, которая, вероятно, имеется у этого животного, уже должна обладать тогда обратным расположением слоев клеток, причем жгутики энтодермальных клеток могут служить для передвижения.

Реакцию на белок дают все типы клеток личинки, их цитоплазма, клеточные стенки, базальная мембрана, жгутики (рис. 3 *Л*). Наиболее ярко окрашиваются ядрышки. Поскольку базальная мембрана и клеточные стенки не метахроматичны при окраске толуидиновой синью, можно считать, что они содержат белок и нейтральные мукополисахариды, или же мукопротеиды.

Жир располагается в клетках личинки в виде капель, причем в эктодерме жировых капель относительно больше, чем в энтодерме, но зато в последней капли жира крупнее, чем таковые в эктодерме (рис. 3 *М*).

Большой интерес представляет строение капсулы (рис. 2 и рис. 3 *Б*, *З*, *И*, *Л*), которая окружает личинку, лежащую внутри икринки. Вещество капсулы гомогенно, но в нем обнаруживаются крупные ядра, красящиеся железным гематоксилином по Манну и другими методами. Ядра Фельген-положительны (рис. 3 *Б*); на косых срезах видно, что ядра капсулы могут разветвляться и часто имеют сложную форму (рис. 3 *Б*). По зернистой структуре составляющего их хроматина они весьма сходны с

ядрами клеток личинки. Капсула богата белком (рис. 3 *Л*). Без сомнения, она является производным паразита, поскольку в яйцеклетке стерляди нет источника для образования клеточных элементов капсулы. Способ образования капсулы остается неясным; правда, в одном случае мы наблюдали выклинивание двух энтодермальных клеток в полость между личинкой и капсулой. Возможно, что капсула образуется путем слияния этих клеток.

Значительный интерес представляет вопрос питания личинки. В клетках личинки нет зерен желтка; изредка они встречаются только в капсуле. Желток икринки, непосредственно прилегающий к капсуле, обычно не содержит крупных желточных зерен. Очевидно, он находится в процессе растворения (рис. 3 *З*, *И*, *Л*). Как видно из рис. 3 *З*, в капсуле и прилегающем к ней слое желтка содержится очень большое количество гликогена. Интересно отметить, что в зараженных икринках между зернами желтка и вокруг ядра также содержится больше гликогена, чем в соседних здоровых икринках той же стадии зрелости (рис. 3 *К*). Вероятно, личинка до исчезновения капсулы (что происходит на более поздних стадиях развития) активно усваивает гликоген, проходящий в растворенном виде через капсулу. Любопытно, что усиленное образование гликогена в желтке отмечается и при развитии эмбриона в курином яйце ([11]). Возможно, что личинка или капсула выделяют в желток ферменты, вызывающие там образование гликогена, подобно тому, как это наблюдается при развитии куриного эмбриона ([11]). Другими словами, здесь имеет место особый случай наружного пищеварения у паразитической личинки, причем образование капсулы может рассматриваться как приспособление к питанию желтком.

Институт цитологии
Академии наук СССР

Всесоюзный научно-исследовательский институт
озерного и речного рыбного хозяйства

Поступило
21 II 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Липин, Zool. Jahrb., Abt. Anat., **47** (1925). [2] Е. В. Райкова, Зоол. журн., **37**, в. 3 (1958). [3] М. М. Усов, Morphol. Jahrb., **12**, 137 (1887). [4] А. Н. Липин, Zool. Anz., **37**, 5, 97 (1911). [5] А. Я. Недошивин, Тр. Азовск.-Черноморск. пром. экспед., **4** (1928). [6] J. Brachet, Quart. J. Micr. Sci., **94**, 1, 1 (1953). [7] C. Vendrely, C. R., **228**, 606 (1949). [8] D. Mazia, P. Brewer, M. Alfert, Biol. Bull., **104**, 1, 57 (1953). [9] Э. Пирс, Гистохимия, ИЛ, 1956. [10] W. B. Atkinson, Science, **116**, 303 (1952). [10] J. Needham, Chemical Embryology, 1—3, 1931.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*ГИДРОБИОЛОГИЯ*

Н. Н. РОМАНОВА

# РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СЕВЕРОКАСПИЙСКИХ AMPHIPODA И CUMACEA

*(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 12 IV 1958)*

Сведения о распространении каспийских Malacostraca, содержащиеся в работах ряда авторов ([1–5]), в основном касаются распространения амфипод и кумацей в пресных водоемах, тогда как распространению их в Каспийском море уделяется совершенно недостаточно внимания. Между тем этот вопрос имеет существенное значение для понимания изменений, происходящих в кормовой фауне моря в связи с зарегулированием реки Волги.

На основании анализа литературных и оригинальных данных о распространении амфипод и кумацей Каспийского моря нам удалось выделить три группы высших ракообразных, отличающихся по своему географическому распространению (табл. 1)

I. Виды, распространенные, как правило, по всему Каспийскому морю и заходящие в реки Каспийского бассейна и опресненные участки Северного Каспия.

II. Виды, распространенные, как правило, по всему Каспийскому морю, но не заходящие в пресные воды.

III. Виды, характерные лишь для Среднего и Южного Каспия,— как сублиторальные, так и приуроченные к большим глубинам с низкими температурами.

В основу нашей группировки положены схемы Я. А. Бирштейна ([1]) и А. Н. Державина ([4]), дополненные новыми данными. Наша группа I совпадает с первой группой, установленной для мизид А. Н. Державиным.

II группа выделяется нами впервые. А. Я. Бирштейн делит амфипод на две группы, одна из которых охватывает наши группы I и II, а другая в значительной мере совпадает с нашей группой III.

Выделенные нами крупные группы, естественно, могут быть разбиты на более мелкие экологические группировки, каждая из которых обладает определенной областью распространения в Северном Каспии.

В I группе различаются:

1) виды, для которых характерно распространение вдоль 12—18-футового свала, западного и восточного побережья Северного Каспия; 2) виды зоны заплеска.

К формам свала относится большинство северокаспийских видов. Наиболее массовые из них: Gmelina pusilla, Stenogammarus compressus, St. macrurus, Pandorites platycheir, Niphargoides corpulentus, N. compactus, Corophium curvispinum, C. nobile, Pterocuma pectinata, P. sowinskyi, Schizorhynchus bilamellatus.

Обитание в зоне заплеска характерно для большинства представителей рода Pontogammarus: Pontogammarus maeoticus, P. robustoides, P. sarsi.

Ракообразные II группы, не встречающиеся в реках и опресненных участках Северного Каспия, почти все ограничены восточной половиной

Таблица 1

Распространенеие Amphipoda и Cumacea в бассейне Каспийского моря

| №№ пп. | Организмы | р. Урал | | | р. Волга | | | | Каспийское море | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | Северный Каспий | | | |
| | | верхнее течение | среднее течение | дельта | верхнее течение | среднее течение | нижнее течение | дельта | восточн. половина | западн. половина | Средний Каспий | Южный Каспий |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| | I группа — виды, заходящие в пресные воды | | | | | | | | | | | |
| | Amphipoda | | | | | | | | | | | |
| 1 | Corophium curvispinum O. S. | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 2 | Dikerogammarus haemobaphes Eichw. | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 3 | Pontogammarus obesus O. S. | | | + | | | + | + | + | + | + | + |
| 4 | Gmelina costata O. S. | | | + | | | + | + | + | + | + | + |
| 5 | Pontogammarus corpulentus O. S. | | | | | + | + | + | + | + | | |
| 6 | Pontogammarus abbreviatus O. S. | | | | | + | + | + | + | + | | |
| 7 | Stenogammarus macrurus O. S. | | | | | + | + | + | + | + | | |
| 8 | Niphargoides compactus O. S. | | | | | + | + | + | + | + | + | |
| 9 | Pandorites platycheir O. S. | | | | | + | + | + | + | + | + | |
| 10 | Gammarus ischnus Stebb. | | | | | + | + | + | + | + | + | + |
| 11 | Stenogammarus deminutus Stebb. | | | | | | + | + | + | + | | |
| 12 | Stenogammarus compressus O. S. | | | | | | + | + | + | + | + | |
| 13 | Gmelinopsis tuberculata O. S. | | | | | | + | + | + | + | + | |
| 14 | Gmelina pusilla O. S. | | | | | | | + | + | + | | |
| 15 | Chaetogammarus warpachowskyi O. S. | | | | | | | + | + | + | | |
| 16 | Gmelina kusnezowi Sow. | | | | | | | + | + | + | | |
| 17 | Pontogammarus crassus O. S. | | | | | | | + | + | + | | |
| 18 | Niphargoides spinicaudaus Car | | | | | | | + | + | + | | |
| 19 | Axelboeckia spinosa O. S. | | | | | | | + | + | + | + | |
| 20 | Amathillina cristata O. S. | | | | | | | + | + | + | + | |
| 21 | Carinogammarus caspius O. S. | | | | | | | + | + | + | + | + |
| 22 | Pontogammarus robustoides O. S. | | | | | | | + | + | + | + | + |
| 23 | Corophium nobile O. S. | | | | | | | + | + | + | + | + |
| 24 | Dikerogammarus aralensis Ulj. | | | | | | | + | + | + | + | + |
| 25 | Corophium chelicorne O. S. | | | | | | | + | + | + | + | + |
| 26 | Pontogammarus sarsi Sov. | | | | | | | + | + | + | + | + |
| 27 | Pontogammarus maeoticus O. S. | | | | | | | | + | + | + | + |
| | Cumacea | | | | | | | | | | | |
| 28 | Schizorhynchus bilamellatus O. S. | | | | | | + | + | + | + | | |
| 29 | Pterocuma sowinskyi O. S. | | | | | | + | + | + | + | + | |
| 30 | Volgocuma telmatophora Derz. | | | | | | | + | + | | + | |
| 31 | Caspiocuma campylaspoides O. S. | | | | | | | + | + | | | |
| 32 | Pterocuma pectinata O. S. | | | | | | | + | + | + | + | + |
| 33 | Pseudocuma cercaroides O. S. | | | | | | | + | + | + | + | + |
| 34 | Stenocuma graciloides O. S. | | | | | | | + | + | + | + | + |
| | II группа — виды, не заходящие в пресные воды | | | | | | | | | | | |
| | Amphipoda | | | | | | | | | | | |
| 35 | Stenogammarus similis O. S. | | | | | | | | + | + | + | + |
| 36 | Pandorites podoceroides O. S. | | | | | | | | | + | + | + |
| 37 | Niphargoides aequimanus O. S. | | | | | | | | | + | + | + |
| 38 | Niphargoides quadrimanus O. S. | | | | | | | | | + | + | |
| 39 | Corophium mucronatum O. S. | | | | | | | | | + | + | |
| 40 | Corophium monodon O. S. | | | | | | | | | + | + | |
| 41 | Cardiophilus baeri O. S. | | | | | | | | | + | + | |
| 42 | Corophium robustum O. S. | | | | | | | | | + | + | |

Продолжение таблицы 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Cumacea | | | | | | | | | | | |
| 43 | Schizorhynchus obesus O. S. | | | | | | | | + | + | | |
| 44 | Pseudocuma laevis O. S. | | | | | | | | + | + | | |
| 45 | Stenocuma tenuicauda O. S. | | | | | | | | + | + | | |
| 46 | Stenocuma gracilis O. S. | | | | | | | | + | + | + | |
| 47 | Schizorhynchus abbreviatus O. S. | | | | | | | | + | + | + | + |
| 48 | Pterocuma rostrata O. S. | | | | | | | | | + | + | + |
| | III группа — виды Среднего и Южного Каспия | | | | | | | | | | | |
| | Amphipoda | | | | | | | | | | | |
| 49 | Pontoporeia microphthalma O. S. | | | | | | | | | | + | |
| 50 | Gmelinopsis aurita O. S. | | | | | | | | | | + | |
| 51 | Dikerogammarus Grimmi O. S. | | | | | | | | | | + | |
| 52 | Dikerogammarus macrocephalus O. S. | | | | | | | | | | + | |
| 53 | Gammarus placidus O. S. | | | | | | | | | | + | |
| 54 | Corophium spinulosum O. S. | | | | | | | | | | + | |
| 55 | Derzhavinella macrochelata Birst. | | | | | | | | | | + | + |
| 56 | Pseudalibrotus caspius O. S. | | | | | | | | | | + | + |
| 57 | Pseudalibrotus platyceras O. S. | | | | | | | | | | + | + |
| 58 | Amathillina spinosa O. S. | | | | | | | | | | + | + |
| 59 | Amathillina pusilla O. S. | | | | | | | | | | + | + |
| 60 | Niphargoides caspius O. S. | | | | | | | | | | + | + |
| 61 | Niphargoides Grimmi O. S. | | | | | | | | | | + | + |
| 62 | Gammarus pauxillus O. S. | | | | | | | | | | + | + |
| 63 | Amathillina maximowitschi O. S. | | | | | | | | | | + | + |
| | Cumacea | | | | | | | | | | | |
| 64 | Pterocuma grandis O. S. | | | | | | | | | | + | + |
| 65 | Stenocuma diastyloides O. S. | | | | | | | | | | + | + |

Северного Каспия. Таковы Pandorites podoceroides Niphargoides quadrimanus, N. aequimanus и др.

В III группе ракообразных могут быть названы:

1) виды, характерные для сублиторали; 2) виды, приуроченные к большим глубинам с низкими температурами.

Из представителей III группы в Северный Каспий (в южную часть его) заходят лишь немногие сублиторальные формы. Это Amathillina spinosa, Derzhavinella macrochelata, Gammarus pauxillus.

Из 65 видов Amphipoda и Cumacea Каспийского моря (табл. 1), о которых имеются сведения об их распространении, 10 видов (15,3%) ограничены в своем распространении лишь пресными водами и Северным Каспием, 4 вида (6,15%) встречаются только в Северном Каспии, 8 видов (12,3%) только в Среднем, 10 видов (15, 38%) — лишь в Среднем и Южном Каспии, 30 видов (46,17%) встречаются во всех трех частях моря, из них 19 видов заходят и в пресные воды.

Изложенный материал о распространении северо-каспийских ракообразных в пределах Каспийского моря позволяет сделать вывод о значительной эвригалинности большинства видов Северного Каспия. Особенно в этом отношении следует выделить группу ракообразных, распространенных по всему Каспийскому морю, заходящих в реки и опресненные участки Северного Каспия и встречающихся при солености от 0 до 13‰. Эта группа может быть охарактеризована как наиболее эвригалинная из каспийских Malacostraca. Виды, принадлежащие ко II группе, эвригалинны, но не выдерживают полного опреснения. Распространение видов, образующих II группу, ограничено соленостью в 2‰. При меньшей солености (до 1‰) встречаются только некоторые из них, да и то очень в не-

больших количествах. Наконец, III группа представлена стеногалинными видами, часть из которых эвритермна (сублиторальные или выходящие на сублитораль формы), и несколькими арктическими по происхождению стенотермными видами, обитающими только на значительных глубинах. Нижним пределом существования представителей III группы оказалась изогалина 8‰. Интересно, что только представители первых двух групп высших ракообразных проникли из Каспийского моря в Азовское и Черное моря. Время этого проникновения обычно относят к четвертичному периоду, верхнеэвксинскому времени, когда существовал пролив, соединявший Азово-Черноморский и Каспийский бассейны ([1,6]). Из факта отсутствия в бассейне Азовского моря представителей III группы можно сделать предположение, что соленость в Кума-Манычском проливе была не выше 7‰.

Отмеченная высокая степень эвригалинности большинства северокаспийских высших ракообразных позволяет думать, что при изменении средней солености Северного Каспия в пределах от 0 до 13‰ существенных изменений в составе карцинофауны не произойдет. При полном опреснении отдельных районов моря в этих районах могут исчезнуть лишь группы ракообразных, не выдерживающих полного опреснения, а при изменении в сторону осолонения в Северный Каспий проникнут сублиторальные формы Среднего и Южного Каспия.

Это подтверждает высказанное ранее соображение о том, что влияние величины весеннего волжского стока на многолетние изменения обилия амфипод и кумацей в Северном Каспии связано не с сопутствующими колебаниям речного стока изменениями солености северной части моря, а с изменением газового режима, т. е. заморными явлениями ([7]).

Всесоюзный научно-исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии

Поступило 8 IV 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. А. Бирштейн, Бюлл. МОИП, отд. биол., **51** (3) (1946). [2] А. Н. Державин, Тр. Ихтиол. лаб., 11, в. 5 (1912). [3] А. Н. Державин, Русск. гидробиол. журн., **2**, № 8—10 (1923). [4] А. Н. Державин, Мизиды Каспия, 1939. [5] А. Н. Державин, Животный мир Азербайджана, Malacostraca, 1951. [6] Ф. Д. Мордухай-Болтовской, Зоол. журн., **25**, в. 5 (1946). [7] Н. Н. Романова, ДАН, **109**, № 2 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*МИКРОБИОЛОГИЯ*

М. Н. ЛЕБЕДЕВА

# КОЛИЧЕСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕТЕРОТРОФНЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ В ИНДИЙСКОМ ОКЕАНЕ И В ПРИЛЕГАЮЩИХ МОРЯХ АНТАРКТИКИ

*(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 4 II 1958)*

Южные районы Мирового океана до сих пор очень мало изучались в микробиологическом отношении. Первые микробиологические исследования в антарктических и субтропических водах и субтропиках Индийского океана ([10], [12–14]) носили скорее разведывательный, чем планомерный, характер и дают поэтому лишь слабое представление о количестве и видовом разнообразии встречающихся там микробных форм. Тропики Индийского океана не обследовались вообще.

За время 2-го антарктического рейса дизельэлектрохода «Обь» по программе Международного геофизического года нам удалось провести микробиологические работы на 67 станциях в различных районах Индийского океана. На 61 из них были взяты пробы воды, на 21 — пробы ила (рис. 1). 31 гидрологическая и 10 иловых станций приходились на антарктические и субантарктические воды. Большая часть гидрологических станций (37 станций, причем из них 31 с глубинами порядка 2—6 тыс. м) изучалась до дна или почти до дна (нижний обследованный горизонт отстоял от дна на 200—500 м). Илы чаще всего брались с глубин порядка 3—5 тыс. м и только в 2 случаях (станции №№ 269 и 326) с глубин около 3 тыс. м.

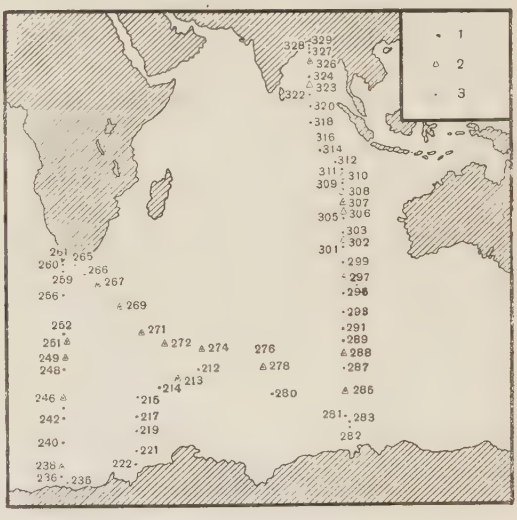



Рис. 1. Карта микробиологических станций. *1* — пробы воды, *2* — пробы грунта, *3* — пробы и воды и грунта

Пробы воды (общим числом 1117), полученные в результате опускания батометров Нансена на стандартные гидрологические горизонты (0, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 750, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000, 5500 и 5700 м), подвергались обработке известными методами ([5], [2]) для изучения общей численности бактерий (фильтрация 10—15 мл воды через безбактериальные мембранные ультрафильтры для прямого микроскопического счета) и для учета и выделения гетеротрофных бактерий (фильтрация 40 мл воды через мембранный ультрафильтр № 2 с дальнейшим его проращиванием на МПА, приготовленном на морской воде). Чашки Петри выдерживались при комнатной температуре (18—22° в Антарктике и субтропиках и 28—35° в тропиках). Колонии учиты-

вались через 5—7, иногда 1 —3 дня (Бенгальский залив). Выделенные бактериальные культуры хранились в холодильной комнате при 4—8° и пересевались каждый месяц. Пробы ила, стерильно отобранные с поверхности иловой колонки, исследовались на содержание гетеротрофых бактерий путем высева (в разведении 5—10 раз) в количестве 0,25 мл на МПА и 0,5 мл в 4,5 мл МПБ. Из выросших на МПА колоний выделялись бактериальные культуры.

В данном сообщении приводятся результаты изучения распределения численности гетеротрофных микроорганизмов в водной толще и в илах Индийского океана от Антарктиды до устья Ганга. Установлена значительная разреженность бактериального населения в антарктических, субантарктических, а также субтропических водах, лежащих южнее Африки: 43,5% проб (301 из 693) при посеве 40 мл воды оказались стерильными, а в 13% случаев выросло только по одной колонии. Самые большие величины составляли всего лишь 45000 клеток в 1 л (ст. № 272, глубина 2007). На 3 станциях (№ 222, 235, 282), взятых в непосредственной близости от Антарктиды, где было исследовано 46 проб, обнаружено максимум 22000 клеток в 1 л (26 м), что, однако, несколько превышает бактериальное содержание на станции, ближайшей к Кейптауну (ст. № 261), где 15000 клеток в 1 л (25 м) было наибольшей величиной. Близость материка, будь то Антарктида или Африка, ведет к некоторому увеличению бактериального населения по горизонтам.

Для вертикального распределения численности гетеротрофов в этих районах Индийского океана характерна удивительно четко выраженная почти на всех станциях (36 из 39) приуроченность максимальных количест этих бактериальных форм чаще всего (порядка тысяч и десятков тысяч ь 1 л) к глубине 25 м (например, ст. №№ 235, 236, рис. 2). Большая часть поверхностных проб или стерильна (8 из 39), или содержит до 175 клеток в 1 л (15 станций). На 7 станциях число бактерий-гетеротрофов на нулевом горизонте составляло 275—1000 клеток в 1 л,на 8 станциях 3500—12500, а на одной (ст. № 280) 42 500 клеток в 1 л. В ряде случаев (в частности, ст. №№ 235, 236 и 259, рис. 2) наблюдалось резкое повышение в содержании бактерий (от 2600 до 45000 клеток в 1 л) на отдельных горизонтах на фоне в целом очень слабого развития микробной жизни на больших глубинах: на 213 м ст. № 282, на 500 —600 м ст. №№ 283, 287; на 1300 — 1500 м. ст. № 235, 236, 251, 256, 259, 281; на 1800 —2000 м ст. №№ 249, 252, 267, 272, 274, 285, 289; около 2500 м ст. №№ 267 и 271; на 3100 —3400 м ст. №№ 271, 281 и 285. Есть основание ([10], [4]) думать, что здесь сказывается распределение течений в южных районах Индийского океана.

Для станций Индийского океана, лежащих выше 50° ю. ш., характерно энергичное развитие бактериальной жизни по всей водной толще. Стерильные пробы воды, отмеченные на отдельных горизонтах станций №№ 291, 293, 295 в начале разреза, по мере продвижения на север становятся крайне редкими и составляют всего лишь 5% от числа исследованных проб (21 из 424). Около 2% проб дали 1 колонию на 40 мл посевного материала. Чаще всего (31,6%) число бактерий-гетеротрофов в пересчете на литр воды составляло 11—25 тыс., в 17,2% случаев 1—5 тыс., в 10,8% 6—10 тыс., а в 12,3% 26—50 тыс. В 13 пробах обнаружено 51—87 тыс. клеток в 1 л, 8 проб дали сплошной рост. Величины численности достигают своих максимальных выражений по горизонтам по мере приближения к устью Ганга. Однако они не превышают тех количеств бактерий-гетеротрофов, которые обычно насчитываются в олигосапробных зонах ([9]). Нам представляется, что обилие микробного населения в виде форм, растущих на белковых средах, в тропической зоне Индийского океана — явление вполне закономерное, если учесть, что в тропических водах, в отличие от бореальных, наиболее существенную роль в пищевых цепях играют нанопланктонные водоросли и мелкие рачки, что «хорошо соответствует общеизвестным представлениям о более быстром круговороте органического ве-

щества в тропической пелагиали по сравнению с бореальными водами» (7). Естественно, что быстрый круговорот веществ может быть обеспечен лишь благодаря деятельности значительных количеств сапрофитных бактерий. Максимальные величины численности отмечались как в слое фотосинтеза (на 0, 25 и 50 м), так и в толще воды на 150—200, 400—600 и 1000 м и в двух случаях (ст. № 307, 5050 м, и ст. № 316, 4800 м) на самых нижних горизонтах, отстоящих от дна на 300 и 200 м. В целом для вертикального распределения численности гетеротрофов на всех станциях и Антарктики, и Индийского океана характерна микрозональность, очаговость, как и в других морских водоемах ([2], [3], [6]).

Сопоставление количественного распределения бактерий-гетеротрофов по вертикали с величинами окисляемости на соответствующих глубинах на примере 46 станций показывает, что чаще всего отсутствует прямая зависимость между теми и другими величинами, что можно проследить на рис. 2 (Антарктика, субтропики и тропики Индийского океана). Больше того, нередко наблюдается значительное содержание микробов при очень низких или даже нулевых величинах окисляемости на тех же горизонтах, и, наоборот, большие показатели окисляемости совсем необязательно влекут за собой повышенное развитие микрофлоры. Если просмотреть величины окисляемости по станциям, то оказывается, что в тропиках, где наблюдается значительно более обильное по сравнению с субтропиками и антарктическими водами микробное население, лишь в единичных случаях можно отметить окисляемость, в полтора-два раза превосходящую таковую для южных районов Индийского океана, чаще же всего она имеет тот же порядок величин. Этот, казалось бы, парадоксальный факт находит объяснение в том, что степень развития сапрофитных бактерий является хорошим показателем содержания в воде легко усвояемых орга-

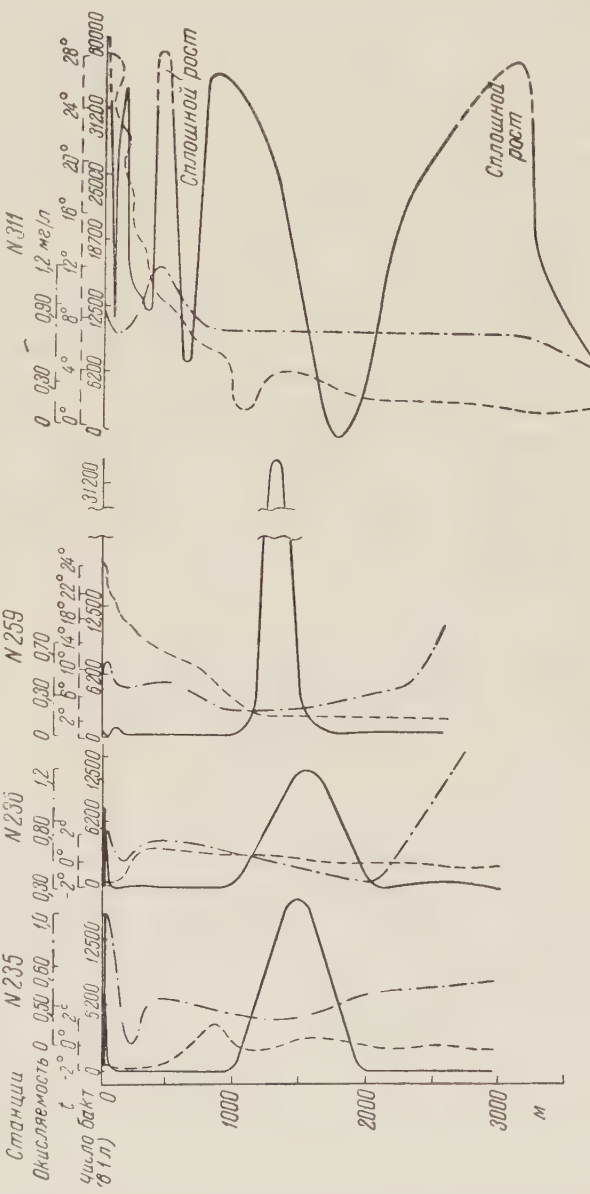



Рис. 2

нических соединений, которые путем бактериологического анализа можно обнаружить в количествах, не уловимых химическими методами ([8]). Поэтому вертикальное распределение численности гетеротрофных бактерий в определенном приближении можно считать отражением хода количественного распределения по глубинам органического вещества, легко ассимилируемого этими микроорганизмами.

Не намечается какой-либо связи между количественным содержанием бактерий и температурными условиями. Так, на станциях с температурами отрицательными или не превышающими 2° на 25 м наблюдается не менее интенсивное, а в ряде случаев даже более интенсивное развитие, чем на станциях, где вода имела температуру до 24° (например, ст. №№ 235, 236 и 259, рис. 2). Полнейшее отсутствие указанной зависимости особенно четко вырисовывается на примерах тропических станций (ст. № 311, рис. 2). Значит, температурный фактор, влияние которого на воспроизведение бактериальной массы несомненно ([1,14]), не определяет численного накопления микробного населения. Колебания солености, едва достигающие 2—3‰ на различных станциях, также не сказываются на численности микроорганизмов.

Гетеротрофная часть бактериального населения в илах Антарктики выражается в сотнях (ст. №№ 272, 278, 285, 288) и в тысячах (ст. №№ 213, 249, 251, 274) клеток на 1 г сырого ила, а в 2 случаях (ст. №№ 238 и 246) равна нулю. В илах Индийского океана число этих микроорганизмов, не считая одной станции (№ 267), где ил был стерилен, и одной станции (№ 326), где насчитывалось свыше 38 тыс. клеток на 1 г сырого ила, также составляло сотни (ст. №№ 271, 297, 302, 307) и тысячи (ст. №№ 269, 306, 308, 310, 323) клеток на 1 г ила. Какой-либо определенной связи между количественным развитием бактериальной жизни в илах и их природой или глубиной залегания установить не удалось. Из воды и илов выделено свыше 1200 бактериальных культур, систематическая принадлежность которых изучается.

Полная обработка полученных во время экспедиции материалов даст возможность судить о размахе биохимической деятельности микробов в океане, позволит дать существенные материалы для определения значения микроорганизмов в продуктивности океанических вод, а также использования микроорганизмов как индикаторов происхождения и динамики водных масс.

В заключение пользуюсь случаем выразить свою благодарность проф. А. Е. Криссу, по предложению которого были проведены вышеописанные микробиологические работы, а также А. Н. Богоявленскому, К. В Морошкину и А. П. Лисицыну за предоставление мне данных по гидрохимии, гидрологии и геологии, полученных их отрядами во время экспедиции.

Севастопольская биологическая станция
им. А. О. Ковалевского
Академии наук СССР

Поступило
2 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. В. Буткевич, В. С. Буткевич, Микробиология, **5**, 322 (1936). [2] А. Е. Крисс, Усп. совр. биол., **34**, 194 (1952). [3] А. Е. Крисс, ДАН, **111**, № 6 (1956). [4] А. Е. Крисс, ДАН, **114**, № 1 (1957). [5] А. Е. Крисс, М. Н. Лебедева, Е. А. Рукина, ДАН, **86**, № 3 (1952). [6] А. Е. Крисс, Е. А. Рукина, В. И. Бирюзова, Микробиология, **20**, 256 (1951). [7] Л. А. Пономарева, К. В. Беклемишев, ДАН, **109**, № 4 (1956). [8] В. И. Тец, Санитарная бактериология, **1953**. [9] E. Ekelöf, Zst. f. Hyg. u. Infektionskrankh., **56**, H. 3 (1907). [10] B. Fischer, Die Bakterien des Meers, Ergebnisse der Plankton-Expedition der Humboldt-Stiftung, **4**, 1894. [11] H. Gazert, Deutsche Südpolar-Expedition 1901—1903, **7**, H. 3, 235 (1912). [12] I. E. Gräf, Forschungsreise S. M. S. «Planet». 1906—1907, **4**, Biologie (1909). [13] J. H. Pirie, Reports on the Scientific results of the voyage of S. Y. «Scotia» during years 1902, 1903 and 1904, **3**, Botany, 137 (1912). [14] S. A. Waksman, Ch. E. Renn, Biol., Bull. **70**, № 3 (1936).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ*

А. С. КРУЖИЛИН и З. М. ШВЕДСКАЯ

# ЯРОВИЗАЦИЯ ИЗОЛИРОВАННЫХ ПОЧЕК ДВУХЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ В САХАРНЫХ РАСТВОРАХ

*(Представлено академиком А. Л. Курсановым 10 IV 1958)*

В предыдущей работе нами ([1]) было показано, что стеблевые почки семенников свеклы и моркови, изолированные от корнеплода, не яровизируются, что указывает на высокую роль питательных веществ этого органа в стадийных процессах. Другими нашими исследованиями установлено, что в период яровизации ([2]) и при прививке двухлетников на однолетники ([3]) в растениях и корнеплодах двухлетних растений накапливается большое количество сахаров (особенно дисахаридов). Рядом исследователей также установлено ([4-6]), что зародыши озимых злаков, изолированные от эндоспермов, яровизируются только при условии питания их сахаром

Учитывая все это, нами был поставлен опыт с яровизацией изолированных почек двухлетников в растворах сахара. Предварительными опытами было установлено, что почки, изолированные от корнеплодов и помещенные на сахарные растворы, а контрольные на воду и минеральные вещества, при температуре 4—7° за 30—40 дней не прояровизировались.

Опыт, результаты которого излагаются ниже, был поставлен при следующих условиях: яровизация изолированных почек проводилась в темных камерах фитотрона при 1—2° в течение 60 и 74 дней на дистиллированной воде, на 2 и 5% растворе сахарозы и на 5% растворе глюкозы, а свекла еще и на 10% сахарозе.

Для опыта были взяты семенники моркови сорта Нантская и столовой свеклы Бордо, полученные на Грибовской селекционной станции. Семенники были убраны еще до наступления естественных яровизирующих температур (температуры были не ниже +15°). Эти семенники с 2 IX по 25 X находились в темных камерах при 20—22° и влажности воздуха около 90%. В день постановки опытов 25 X от корнеплодов верхушки были отделены, почки изолированы с кусочком корнеплода весом 5—8 г для моркови и 10—12 г для свеклы, по 2—3 штуки помещены в чашки Коха на фильтровальную бумагу, в которые наливалось по 30 мл раствора. В раствор погружался корнеплод, а почка находилась над поверхностью жидкости. На кусочках корнеплода с одной стороны оставлялись «чечевички», образующие корневую систему в процессе отрастания после высадки. Чашки с почками были поставлены в темные камеры, где температура поддерживалась строго на уровне 1—2° в течение 60 и 74 дней. Растворы менялись один раз в неделю с предварительным обмыванием почек дистиллированной водой.

В процессе яровизации состояние почек было следующим. Все почки моркови на сахарных растворах и на воде медленно отрастали, образуя этиолированные листочки. Несколько выделялись своим ростом почки на растворе глюкозы и 5% растворе сахарозы. Плесени не было.

Почки свеклы вели себя несколько иначе. Наилучшее состояние почек и отрастание листочков наблюдалось на повышенном (10%) растворе сахарозы, а самое слабое отрастание — на дистиллированной воде, т. е.

при отсутствии сахара. При этом на воде отдельные почки рано стали темнеть, покрываться плесенью и погибать. К 60 дням яровизации на воде большинство почек свеклы погибло; несколько лучше были почки на 5% растворе сахарозы. В отличие от свеклы, почки моркови во всех вариантах яровизации полностью сохранились, даже на дистиллированной воде.

По истечении срока яровизации почки по 2—3 штуки были высажены в цветочные вазоны с почвой и поставлены на отращивание в светлую оранжерею с круглосуточным досвечиванием зеркальными лампами накаливания по 500 вт/м², при температуре не ниже 20—22°.

Наблюдения за этими растениями показали, что почки моркови начали быстро отрастать, а имевшиеся у некоторых из них этиолированные листочки на 2—3 день зазеленели. В это время различий между почками, яровизированными на растворах сахаров и воде, не было.

Почки свеклы отрастали слабее, а многие из них, яровизировавшиеся на воде и слабых растворах сахаров, не отросли и погибли, поэтому данных по свекле не приводим.

Таблица 1

Стрелкование изолированных почек моркови после яровизации их на растворах сахаров

| Варианты яровизации | Даты высадки | Время стрелкования | Число дней от высадки до стрелкования |
|---|---|---|---|
| 2% раствор сахарозы, яровизация 60 дней | 23 I | 20—22 II | 28—30 |
| 5% раствор сахарозы, яровизация 60 дней | 23 I | 19—21 II | 27—29 |
| Дистиллированная вода (контроль), яровизация 74 дня | 6 II | не стрелк. | |
| 2% раствор сахарозы, яровизация 74 дня | 6 II | 2—3 III | 24—75 |
| 5% раствор сахарозы, яровизация 74 дня | 6 II | 23—24 II | 17—18 |
| 5% раствор глюкозы, яровизация 74 дня | 6 II | 24—25 II | 18—19 |

Через 20—25 дней после высадки растения моркови, яровизировавшиеся на растворах сахаров в течение 74 дней, застрелковали (табл. 1); отдельные биотипы, очевидно, длинностадийные, стрелковали с опозданием на 3—4 недели. Яровизировавшиеся на 5% растворах сахарозы или глюкозы застрелковали раньше других, но почти одновременно. На 2% растворе сахарозы растения застрелковали позже, а контрольные (на дистиллированной воде) не стрелковали, за исключением отдельных почек, имевших крупные кусочки весом более 12 г. Они стрелковали с большим запозданием. Растения, яровизировавшиеся в течение 60 дней, запоздали со стрелкованием на 10—12 дней, т. е. они как бы «недояровизировались» и завершили этот процесс в период отрастания после высадки, однако застрелковали почти одновременно с нормальными целыми семенниками.

Возможно, что яровизация прошла бы и за более короткий срок (за 50 дней) и при меньшей концентрации сахарозы (меньше 2%). Следует напомнить, что целые корнеплоды моркови стадию яровизации проходят за 35—40 дней, после высадки стрелкуют через 20—25 дней. Таким образом, яровизация на растворах сахаров и стрелкование изолированных почек лишь немного запаздывали по сравнению с обычной яровизацией целого корнеплода.

Состояние растений моркови, как видно на рис. 1, после стрелкования было неодинаковым. Наиболее мощным ростом отличались растения, изо-

лированные почки которых яровизировали на 5% растворе сахарозы. Однако иногда это было связано с темпом формирования корневой системы.

Рис. 1. Морковь. 19 III 1958 г. Яровизация при 1—2°

*1*—2% раствор сахарозы, 74 дня, высадка 6 II, стрелкование 3 III; *2*—5% раствор сахарозы, 60 дней, высадка 23 I, стрелкование 22 II; *3*—5% раствор сахарозы, 74 дня, высадка 6 II, стрелкование 24 II; *4*—5% раствор глюкозы, 74 дня высадка 6 II, стрелкование 25 II; *5* — дистиллированная вода, 74 дня, высадка 6 II, не стрелковали

Отмытые с этой целью корневые системы отдельных растений показали, что рост надземных частей находился в прямой зависимости от развитости корневой системы: чем лучше развиты корни, тем мощнее были надземные части (рис. 2), хотя на стадийном развитии и стрелковании оно не сказалось. Это еще раз подчеркивает, что корневая система влияет главным образом на рост всех органов растений (в том числе и почек), но не определяет стадийных процессов. Следует также отметить, что при сильном росте кусочек корнеплода моркови начал израстать, растрескиваться на отдельные звенья, которые регенерировали в нормальную форму корнеплода моркови, по-видимому, благодаря активной деятельности камбия. У свеклы подобные явления выражены гораздо слабее.

Рис. 2. Отрастание почек, регенерация кусочка верхушки корнеплода и корневой системы яровизированной моркови (*1—3*) и столовой свеклы (*4* и *5*)

В заключение необходимо отметить: несмотря на низкую температуру (1—2°), растворы сахаров проникают в клетки и ткани изолированных почек и оказывают яровизирующее влияние. Поглощение сахаров из растворов и накопление их в тканях при 0—3° установлено последними работами И.И. Туманова и Т. И. Трубовой (7). Проведенные нами исследования также наглядно показывают и под-

черкивают важную роль сахаров при яровизации растений. А так как в корнеплодах моркови, свеклы и других растений много сахаров, то становится более ясным, почему почки, изолированные от корнеплодов, не яровизируются. При искусственном питании сахарами они нормально проходят этот процесс. Следовательно, сахара являются важными исходными продуктами обмена, участвующими в стадийных процессах растений. Из наших опытов также следует, что физиологические изменения в процессе яровизации можно изучать не только на целых корнеплодах и растениях, но и на изолированных от растений почках, обеспеченных питанием сахарами. При использовании же метода искусственной культуры изолированных органов (почек), в условиях полной стерильности, вероятно, можно еще ближе подойти к выяснению физиологической природы яровизации.

Выводы. 1. Верхушечные почки моркови, изолированные от корнеплодов, нормально проходят яровизацию на 2% растворе сахарозы при 1—2° в течение 60 дней; на 5% растворах сахарозы или глюкозы стрелкование растений наступает на неделю раньше. На дистиллированной воде и с добавлением минеральных веществ почки не яровизируются. Это подчеркивает высокую роль сахаров в процессах яровизации двухлетних растений.

2. Метод изолированных почек корнеплодов можно использовать для изучения физиологических процессов, протекающих в почках при яровизации.

Институт физиологии растений им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР

Поступило
7 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. С. Кружилин, З. М. Шведская, Агробиология, № 3 (1957). [2] А. С. Кружилин, З. М. Шведская, ДАН, **116**, № 5 (1957). [3] А. С. Кружилин, З. М. Шведская, ДАН, **93**, № 4 (1954). [4] И. М. Дрожжин, Яровизация, № 4 (1937). [5] И. Н. Коновалов, ДАН, **16**, № 7 (1937). [6] F. Gregory, O. Purvis, Nature, **138**, № 8 (1936). [7] И. И. Туманов, Т. И. Трунова, Физиол. раст., **4**, в. 5 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 121, № 3

*ЗООЛОГИЯ*

В. А. СВЕШНИКОВ

# МОРФОЛОГИЯ ЛИЧИНОК НЕКОТОРЫХ EUNICEMORPHA (POLYCHAETA)

*(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 14 IV 1958)*

За последнее время все сильнее сглаживается противопоставление взрослого животного остальным стадиям его жизненного цикла, принятое старыми авторами. По мнению В. Н. Беклемишева ([1]), организм есть нечто непрерывно меняющееся, и все стадии и весь ход его жизненного цикла представляют собой единый объект морфологии. Морфологические исследования личиночных стадий морских беспозвоночных пополняются в последние годы все новыми и новыми работами. Однако морфология личинок полихет изучена еще крайне недостаточно.

Это стоит в связи с крайней методической трудностью воспитания личинок в искусственных условиях, без чего точная идентификация их оказывается невозможной. В крупных сосудах микроскопические личинки легко теряются, а коллекторы ([9]) улавливают только оседающих личинок и не дают возможности проследить весь цикл развития. Искривленные трубки-садки, использовавшиеся нами ([5]) в прежних исследованиях, также имеют ряд существенных недостатков.

Теперь для воспитания личинок мы употребляем очень мелкие сосуды, до 4 см диаметром, приготовленные из обрезанных плоскодонных пробирок. Преимущество таких сосудов состоит в том, что весь их объем сразу просматривается под бинокуляром.

Благодаря этому плавающую в сосуде личинку очень легко отыскать. Для уменьшения испарения сосуды с личинками содержались в закрытых чашках Петри. В таких условиях личинок, проделывающих свой метаморфоз, удавалось благополучно содержать до трех месяцев. Каждые два-три дня сосуды доливались свежей водой. Резкая смена всей массы воды не допускалась, так как это приводило к мгновенной гибели личинок. Пользуясь такой методикой, нам удалось вывести и точно идентифицировать личинок, принадлежащих к нескольким десяткам различных видов, а также составить общее представление об основных морфологических типах личинок полихет.

Н. К. Давыдов ([2]) один из первых попытался классифицировать трохофорных личинок полихет, но в своей классификации он смешивает морфологические типы с различными стадиями развития.

Строго разграничивая морфологические типы строения личинок и различные стадии их развития, мы выделяем следующие пять основных типов трохофорных личинок полихет: 1) атрохные личинки, тело которых равномерно покрыто ресничками по всей поверхности (Lumbriconereis и Lysidice из Eunicidae); 2) политрохные личинки, на теле которых имеется не меньше 3 ресничных колец, размещенных на мускульных валиках, опоясывающих личинку (Ophryotrocha и Protodrilus из Eunicemorpha); 3) монотрохные личинки, имеющие только прототрох, расположенный на мускульном валике (многие Phyllodocidae, Aphroditidae, Hesionidae и Nereidae); 4) дитрохные личинки, имеющие 2 ресничных кольца — прото-

трох и телотрох, расположенные на мускульных валиках (Spimorpha, Drilomorpha, Terebellomorpha и Serpulimorpha); 5) митрария, свойственная только одному семейству Oweniidae.

Среди всех перечисленных типов личинок полихет наиболее примитивными следует считать атрохных. Личинки, покрытые ресничками по всей поверхности, имеются у многих морских беспозвоночных (губки, кишечнополостные, плоские черви, полихеты, иглокожие), и у всех этих групп они носят первичный характер.

Атрохные личинки полихет описаны Е. Клапаредом и И. Мечниковым ([6]) для Lumbriconereis и М. Киселевой ([3]) для Lysidice. И та, и другая

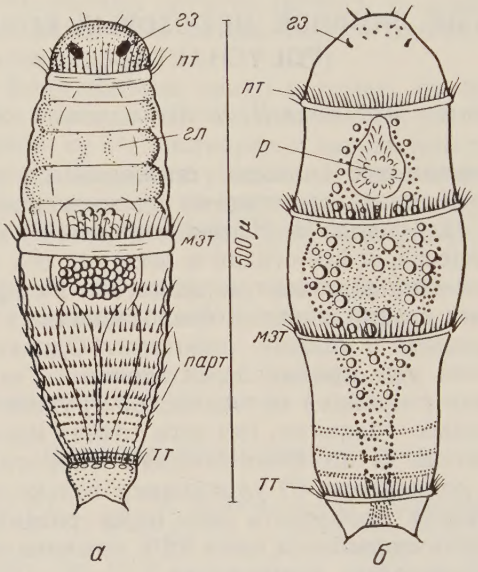



Рис. 1. Политрохные личинки. *а* — Eunicemorpha I; *б* — Eunicemorpha II. *пт* — прототрох, *мзт* — мезотрох, *тт*. — телотрох, *парт* — паратрохи, *гз* — глаза, *р* — рот, *гл* —глотка

личинки равномерно покрыты ресничками, во время метаморфоза непосредственно переходят во взрослое состояние и обе принадлежат к представителям одного и того же семейства Eunicidae.

Политрохные личинки встречаются в группе Eunicemorpha. Так, личинка Ophryotrocha (Eunicidae), описанная Е. Клапаредом и И. Мечниковым ([6]), имеет 5 ресничных колец. Во взрослом состоянии эта олигомерная полихета сохраняет кольца ресничек на предротовом, ротовом и хетоносных сегментах тела. Политрохную личинку имеет также Protodrilus. По данным М. И. Киселевой ([3]), такая личинка несет на своем теле 4 кольцевых троха. Во взрослом состоянии эта полихета сохраняет ресничные кольца. Заметим, что у Dinophilus (Eunicemorpha) в неотеническом состоянии тоже удерживается политрохное строение. На его теле имеется 7 ресничных колец.

В планктоне Белого моря нам встречались политрохные личинки двух видов.

Одна из них, условно названная нами Eunicemorpha I, имеет прозрачное тело веретеновидной формы, 500 μ длиной (рис. 1 *а*). Небольшой простомиум несет направленные вперед жесткие чувствующие реснички и одну пару черных крупных глаз. По заднему краю простомиума на мускульном валике располагается достаточно сильный прототрох. В середине тела на наиболее широком месте находится второй мышечный валик с расположенным на нем ресничным кольцом — мезотрохом. На границе

с двулопастным пигидиумом имеется хорошо развитый телотрох. Между прототрохом и мезотрохом обозначаются 4 сравнительно крупных сегмента. От мезотроха до телотроха образуются мелкие сегменты, и число их может доходить до 13, причем на каждом из них имеются очень слабенькие паратрохи. Кишечник, просвечивающий через покровы, состоит из трех отделов. Глотка занимает почти все пространство между передним и средним трохом. Под мезотрохом располагается средний отдел кишечника, наполненный желтыми гранулами желтка. Около трети тела занимает прозрачная задняя кишка. Личинка энергично плавает в придонных слоях воды. Тело ее достаточно пластично и может изгибаться при движении.

Кроме этой личинки, в планктоне Белого моря встречалась другая, которую мы также относим к Eunicemorpha (рис. 1, *б*), условно называя ее Eunicemorpha II. Она имеет вытянутое, несколько уплощенное в дорсо-вентральном направлении прозрачное тело, 500 μ длиной. Голова нечетко ограничена от торакса, несет короткие, направленные вперед чувствующие реснички и одну пару маленьких красных глаз. Прототрох расположен на слабом мускульном валике и состоит из нежных ресничек. Тотчас позади обширного рта, имеющего грушевидную форму, имеется второй, посторальный трох, очень похожий по строению на прототрох. Немного дальше середины тела располагается третий трох и, наконец, на границе с пигидиумом — последний трох. Все четыре троха располагаются на слабых мускульных валиках. Кишечник по всей своей длине наполнен желтком красноватого оттенка. Такого же цвета пигмент имеется в области анального поля и на границах сегментов, которые образуются на заднем суженном конце тела. Нам не удалось идентифицировать ни одну из этих двух политрохных личинок. Литературные данные позволяют высказать лишь некоторые предположения. Е. Клапаред и И. Мечников ([6]) приводят в своей работе рисунок личинки Ophryotrocha, несколько напоминающий только что описанных политрохных личинок. Киселева ([3]) описывает и изображает личинку Protodrilus purpureus, также несколько напоминающую по форме наши. Это дает некоторые основания предположить, что наши личинки принадлежат к отряду Eunicemorpha.

У остальных Eunicemorpha имеются личинки другого типа. У Polygordius имеется обычная трохофора с прототрохом, расположенным по экватору. Но, как известно, метаморфоз Polygordius носит некротический характер.

Относительно типа личинки у Saccocirrus мнения различных авторов расходятся. Утида и Окуда ([10]) считают, что Пиерантони ([8]), впервые описавший личинку S. papillocercus, идентифицировал ее неправильно.

По данным М. Киселевой ([3]), в Черном море S. papillocercus имеет личинку монотрохного типа, и эта личинка по общему габитусу совпадает с ранними стадиями, описанными для этого вида Пиерантони.

Видимо, для окончательного суждения о типе личинки Saccocirrus нужны дополнительные исследования с применением методики выведения.

Таким образом, у различных представителей Eunicemorpha имеются три типа личинок — атрохные, политрохные и монотрохные. При этом атрохные и политрохные личинки встречены только среди представителей Eunicemorpha и поэтому могут считаться специфичными для этого отряда. Морфологические типы личинок полихет стабильны внутри отдельных семейств и отрядов. Так, у Phyllodocemorpha и многих Nereimorpha пелагические личинки при выходе из яйца имеют монотрохное строение, тогда как у большинства Spiomorpha, Drilomorpha, Terebellomorpha и Serpulimorpha пелагическая личинка имеет, как правило, дитрохное строение. Митрария, как было отмечено выше, свойственна только семейству Oweniidae.

Стабильность морфологических типов личинок для отдельных систематических групп полихет позволяет сделать вывод о генетической близости семейств, входящих в отряд Eunicemorpha. До последнего времени ряд зарубежных авторов продолжает признавать группу Archiannelides. Н. А. Ливанов ([4]) по ряду анатомических признаков счел возможным присоединить группу Archiannelides к отряду Eunicemorpha.

Тот факт, что личинки представителей семейств Eunicidae (Ophryotrocha) и Protodrilidae (Protodrilus) близки по строению ресничного аппарата и вместе с тем похожи на представителей неотенического семейства — Dinophilidae, заставляет нас присоединиться к мнению Н. А. Ливанова и признать генетическое родство этих групп.

Наконец, то, что ни в каких других отрядах полихет, кроме Eunicemorpha, нет такого многообразия личиночных форм, среди которых сохраняется наиболее примитивный атрохный тип строения, наводит на мысль о большой древности и, может быть, примитивности всей группы Eunicemorpha. С этим согласуется недавнее нахождение Р. Козловским ([7]) остатков челюстей Eunicidae в силурийских отложениях.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 IV 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Н. Беклемишев, Основы сравнительной анатомии беспозвоночных, 1952. [2] К. Н. Давыдов, Курс эмбриологии беспозвоночных, 1914. [3] М. И. Киселева, Тр. Севастопольской биол. ст., 9 (1957). [4] Н. А. Ливанов, Руководство по зоологии, **2** (1940). [5] В. А. Свешников, ДАН, **103**, № 1 (1955). [6] E. Claparede, E. Metschnikoff, Zs. wiss. Zool., **19**, № 2 (1869). [7] R. Kozlowski, Acta palaeontol. Polon., 1, № 3 (1956). [8] U. Pierantoni, Mitt. z. Stat. Neapel, **18**, H. 1 (1906). [9] G. Thorson, Medd. Danmarks fisk. og Havundersøgelser, ser. plankton, **4**, № 1 (1946). [10] T. Uchida, S. Okuda, J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., ser. Zool., **11**, № 2 (1953).